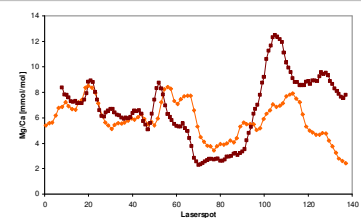
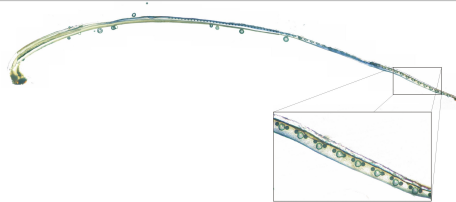


Leibniz-Institut für Meereswissenschaften an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
IFM-GEOMAR

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Untersuchungen zur Eignung von *Mytilus edulis* als Proxyarchiv



Diplomarbeit
vorgelegt von
Agnes Heinemann
Februar 2007

Zusammenfassung

Verschiedene Umweltbedingungen beeinflussen auf messbare Art die Zusammensetzung der Schalen kalzifizierender, mariner Organismen. Diese Beeinflussung kann über verschiedene Proxies gemessen werden. Solche Proxies können dazu beitragen, Klimamodelle für vergangene Zeitalter zu erstellen und bestehende zu verbessern.

In dieser Arbeit wurden Schalen der Miesmuschel *Mytilus edulis* (1) aus der Hälterung bei verschiedenen Salinitäten (17, 20, 29, 34 PSU) und (2) von verschiedenen Stationen im Freiland (Schwentinemündung, Kieler Förde, Nordsee) auf ihre Eignung als Proxyarchiv untersucht. Dies geschah an den bereits etablierten Proxies Mg/Ca und Sr/Ca mit LA-MC-ICP-MS im Kalzit der Muscheln aus den Hälterungsexperimenten. Die geringsten Verhältnisse zeigten sich hier bei einer Salinität von 20 PSU, bei welcher das schnellste Wachstum stattfand. Ein neuerer Proxy, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ wurde mit TIMS sowohl im Aragonit als auch im Kalzit der Muscheln aus dem Freiland gemessen. Alle Proben zeigten zwischen Aragonit und Kalzit einen Offset von 0,15-0,31 ‰, wobei der Aragonit die leichtere Isotopie aufwies. Die Proben aus der Schwentinemündung und aus der Nordsee wiesen den höchsten Fraktionierungsgrad zwischen der Schale und dem Meerwasser auf. Messungen mit ICP-OES ergaben für das extrapalliale Fluid (EPF) sowohl in den Sr/Ca- und Mg/Ca-Verhältnissen als auch im $\delta^{44/40}\text{Ca}$ Werte, die denen des Meerwassers und nicht dem Umgebungswasser aus der Schwentine entsprachen.

Die deutliche Variabilität in den Elementverhältnissen der biologischen Replikate und die unterschiedlichen Zusammensetzungen vom Umgebungswasser gegenüber der des EPF und der der Schale machen die starke biologische Kontrolle über die Kalzifizierungsprozesse deutlich und zeigen wie komplex dieser Prozess ist. Die Eignung der Miesmuschel als Proxyarchiv ließ sich mit diesen Ergebnissen nicht bestätigen und erfordert eine Reihe weiterer Untersuchungen.

Abstract

Different environmental conditions have measurable impacts on the shells of calcifying marine organisms. The degree of these impacts can be investigated by establishing proxies. Proxies, e. g. elemental ratios and isotopic compositions, serve to construct and improve models of the recent and past climate.

In this study, shells of the blue mussel *Mytilus edulis*, cultivated (1) at different salinities (17, 20, 29, 34 psu) and (2) collected from stations in the Schwentine River, the Kiel Fjord and the North Sea, were analyzed for their suitability as proxy-archives. Mg/Ca and Sr/Ca ratios, two already established proxies, were determined within the calcitic parts of the shells from the cultivation experiments. The ratios were measured using LA-MC-ICP-MS. The lowest ratios were obtained from the 20 psu treatments, where the highest growth rate had occurred. A new proxy, $\delta^{44/40}\text{Ca}$, was measured with TIMS in the aragonite as well as the calcite of the field-sampled mussels. Paired analysis of calcite and aragonite in all samples showed a consistent offset, with aragonite featuring 0.15 to 0.31 ‰ lower $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values. The highest degree of fractionation between shells and seawater was found in the samples from the Schwentine Delta and the North Sea. ICP-OES measurements of the Sr/Ca and Mg/Ca ratios as well as the $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of the extrapallial fluid (EPF) showed values which correspond to more saline seawater and not to the surrounding brackish Schwentine water.

The pronounced variability of the elemental ratios of biological replicates as well as the different composition of surrounding water to that of the EPF and of the shell underline a strong biological control and show the complexity of the calcification process. The suitability of *Mytilus edulis* as a proxy-archive could not be confirmed in the present study and should be subject to further investigation.

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

	Seite
Abb. 1: Schematischer Längsschnitt von <i>M. edulis</i> (modifiziert nach VANDER PUTTEN 2000)	4
Abb. 2: Anordnung der Ionen in Kalzit und Aragonit (modifiziert nach FALINI 2000)	7
Abb. 3: Einstellung der Wassertemperatur während der Hälterung modifiziert nach LEHMANN & HINRICHSSEN (2000; gemittelt über 20 Jahre) entsprechend dem Jahresgang der Kieler Förde	12
Abb. 4: Übersichtskarte der Kieler Förde mit Positionen der Muschelentnahme	13
Abb. 5: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers	17
Abb. 6: Beispiel der Beprobung an einer Muschel aus der Schwentinemündung	19
Abb. 7: Trennschema am Beispiel vom IAPSO	20
Abb. 8: Mögliche Kalziumzusammensetzung einer Probe (Gesamtkalzium: 300 ng)	22
Abb. 9: Zusammensetzung des hier verwendeten ^{43/48} Ca-Doppelspikes	22
Abb. 10: Mischung der angenommenen Probe mit dem Doppelspike	22
Abb. 11: Dünnschnitt der Probe 1a mit kleinen Vertiefungen durch Laserspots aus Kiel und größeren aus Zürich	26
Abb. 12: Reproduzierbarkeit der LA-MC-ICP-MS-Messungen am Beispiel der Sr/Ca-Verteilung von Probe 1a	27
Abb. 13: Beispiel eines transienten Signalverlaufs	28
Abb. 14: Beispiel für die Auswertung eines transienten Signalverlaufs	28
Abb. 15: Kalziumisotopie der Kalzite und Aragonite von Muscheln aus verschiedenen Gewässern	31
Abb. 16: Beispiel für die Mg/Ca-Verteilung im Kalzit anhand der Probe 1a	32
Abb. 17: Beispiel für die Sr/Ca-Verteilung im Kalzit anhand der Probe 1a	33
Abb. 18: Mg/Ca-Verteilung in der Probe 3a	34
Abb. 19: Sr/Ca-Verteilung in der Probe 3a	34
Abb. 20: Vergleich des Mg/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter gleichen Bedingungen im Freiland	35
Abb. 21: Vergleich des Mg/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter verschiedenen Bedingungen in der Hälterung	35

Abb. 22: Vergleich des Sr/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter gleichen Bedingungen im Freiland	36
Abb. 23: Vergleich des Sr/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter verschiedenen Bedingungen in der Hälterung	36
Abb. 24: REM-Aufnahme aus dem Kalzit der Probe 1a mit kleinen Vertiefungen durch Laserspots aus Kiel und größeren aus Zürich	37
Abb. 25: Elementverhältnisse (Sr/Ca-Verhältnis; Mg/Ca-Verhältnis) in den Kalziten von <i>M. edulis</i> aus verschiedenen Habitaten	39
Abb. 26: Elementverhältnisse (Sr/Ca-Verhältnis; Mg/Ca-Verhältnis) in verschiedenen Habitaten und dem EPF von <i>M. edulis</i>	39
Abb. 27: Vergleich der Mittelwerte des Sr/Ca-Verhältnisses im Kalzit vor und während der Hälterung	43
Abb. 28: Vergleich der Mittelwerte des Mg/Ca-Verhältnisses im Kalzit vor und während der Hälterung	43
Abb. 29: Korrektur der Sr/Ca-Verhältnisse um den genetischen Effekt	44
Abb. 30: Korrektur der Mg/Ca-Verhältnisse um den genetischen Effekt	45
Abb. 31: Elementverhältnisse im Kalzit während der Hälterung bei verschiedenen Salinitäten relativ zu denen im Freiland	46
Abb. 32: Veränderung der Elementverhältnisse und der Kalziumisotopie während der Schalenbildung am Beispiel der Muschel aus der Schwentine	48
Abb. 33: Einige Parameter, die einen Einfluss auf das extrapalliale Fluid und somit auf die Schalenzusammensetzung von <i>M. edulis</i> haben	51
Abb. 34: Mg/Ca-Verteilung in der Schale zweier Muscheln aus dem Freiland	54
Abb. 35: Sr/Ca-Verteilung in der Schale zweier Muscheln aus dem Freiland	55
Tab. 1: Übersicht aller in dieser Arbeit gemessenen Proben	16
Tab. 2: Messparameter des TIMS	21
Tab. 3: Messparameter AXIOM MC-ICP-MS	25
Tab. 4: Messparameter UP193 solid state Laser-Ablation	25
Tab. 5: Daten der TIMS-Messungen	30
Tab. 6: Ergebnisse der Messungen der Kalzite und der Wasserproben/Fluide mit ICP-OES	38

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Abstract

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	<i>Mytilus edulis</i> – Schalenaufbau und –bildung	4
2.2	Biominalisation	6
2.3	Kalziumkarbonat	7
2.4	Kalzium-Isotopie und Elementverhältnisse (Sr/Ca, Mg/Ca)	8
3	Material und Methoden	11
3.1	Probenbeschaffung/-lagerung	11
3.1.1	Muscheln aus der Hälterung	11
3.1.2	Muscheln aus dem Freiland	13
3.1.3	Wasserproben	14
3.1.4	Extrapalliales Fluid (EPF)	14
3.2	Methoden	17
3.2.1	Massenspektrometrie allgemein	17
3.3	Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)	18
3.3.1	Probenaufbereitung	18
3.3.2	Messparameter	20
3.3.3	Auswertung	21
3.4	Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry und Laser-Ablation (LA-MC-ICP-MS)	24
3.4.1	Probenaufbereitung	24
3.4.2	Messparameter	25
3.4.3	Datenerfassung und Auswertung	27
3.5	Wachstumslinien	29
3.6	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)	29
3.6.1	Probenaufbereitung	29
4	Ergebnisse	30
4.1	Thermionen-Massenspektrometer (TIMS)	30
4.2	Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry und Laser-Ablation (LA-MC-ICP-MS)	32
4.3	Wachstumslinien	37
4.4	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)	38

5	Diskussion	40
5.1	Vergleich der Kalziumisotopie im Kalzit und im Aragonit	40
5.2	Temperatur	41
5.3	Salinität	42
5.4	Fraktionierungsmechanismen	48
5.5	Fazit	52
6	Ausblick	53
7	Literaturliste	56
8	Anhang	I
8.1	TIMS	I
8.2	LA-MC-ICP-MS	VI
8.3	ICP-OES	XXVI
	Danksagung	XXVII
	Erklärung	XXVIII

1 Einleitung

Ein aktuelles Problem, mit dem sich verschiedene Bereiche der Wissenschaft beschäftigen, ist die durch menschliche Nutzung fossiler Brennstoffe verursachte Störung des Kohlenstoffkreislaufes und die daraus resultierende globale Erwärmung, zu welcher der wachsende Anteil des Treibhausgases CO₂ maßgeblich beiträgt.

Für die Ostsee wurden Veränderungen von verschiedenen Umweltparametern beobachtet bzw. vorhergesagt. Beispielsweise wurden ein Anstieg der Wassertemperatur um bis zu 5°C im Sommer und 10°C im Winter (z. B. HUPFER and TINZ 1996, IPCC 2001a, LEHMANN et al. 2002), sowie eine besonders durch erhöhte Niederschläge verursachte Abnahme der Salinität um 5 PSU (practical salinity unit) (OMSTED et al. 2000, MEIER 2006) prognostiziert. Diese beiden Faktoren haben vermutlich den größten Einfluss auf viele marine Organismen (KOSSAK 2006). Auch viele andere Faktoren (z. B. Eutrophierung, Versauerung, CO₂-Gehalt), haben einen Einfluss auf diese Organismen (HUPFER and TINZ 1996, RIEBESELL 2000, IPCC 2001a, LEHMANN et al. 2002 OMSTED et al. 2000, MEIER 2006). Diese wurden bei den Experimenten in dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet.

Umweltparameter wie Temperatur und Salinität können für die Vergangenheit nur indirekt ermittelt werden. Solche Variablen beeinflussen aber auf eine messbare Art die Chemie und Biologie der marinen Sedimente (HENDERSON 2002) und anderer Archive, wie z. B. die Schalen von kalzifizierenden Organismen. Diese Beeinflussung kann über verschiedene sogenannte Proxies, wie z. B. die Elementzusammensetzung und die Isotopie gemessen werden. Solche Proxies sind wichtige Parameter für die Paläoozeanographie und -klimatologie und können der Rekonstruktion von Klima und Umweltbedingungen dienen. Somit können sie dazu beitragen, Klimamodelle vergangener Zeitalter zu erstellen und bestehende zu verbessern. Ein Proxy ist ein indirekter Anzeiger vergangener Umweltbedingungen, der in natürlichen Archiven aufgezeichnet wird.

Solche natürlichen Archive werden z. B. durch Biomineralisation gebildet, welche in verschiedensten Forschungsbereichen von Interesse ist. Durch die Bildung einer festen aus einer flüssigen Phase hängt die Biomineralisation von den chemischen Gesetzen (z. B. dem Löslichkeitsprodukt) ab und wird weiterhin von Zellaktivität ausgelöst.

Das Produkt dieser biologischen Aktivität, das Biomineral, kann in Hinsicht auf seine Zusammensetzung als Archiv für die vergangenen Änderungen der Umwelt dienen. Verschiedene Parameter wie Salinität oder Temperatur können durch ihre Wirkung auf den Organismus

die Biomineralisation und die Zusammensetzung des Biominerals beeinflussen. Somit ziehen die komplexen Vorgänge der Biomineralisation die Aufmerksamkeit von Chemikern, Biologen und Geologen auf sich (SIMKISS and WILBUR 1989).

Neben verschiedenen Umweltparameter spielt bezüglich der Schalenzusammensetzung von Muscheln auch die biologische Variabilität eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, bei Versuchen zu diesem Thema interdisziplinär zu arbeiten.

Es wurden bereits mehrere Untersuchungen zu Änderungen, die durch Umwelteinflüsse bedingt sind, durchgeführt, z. B. im Zusammenhang mit der Wachstumsrate und der Schalenstabilität von Muscheln (z. B. SCHLIEPER and REMANE 1971, ALMADA-VILLELA 1984, KOSSAK 2006). Sie zeigten verschiedene Einwirkungen von Salinität, Temperatur und Futterangebot auf die Muscheln. In dieser Arbeit wurden weiterführende Untersuchungen zu der Schalenzusammensetzung von *Mytilus edulis* durchgeführt. Bisherige Arbeiten, die sich mit Untersuchungen zum Einfluss von Umweltparametern auf die Schalenzusammensetzung befassen, kamen zu widersprüchlichen Resultaten in Bezug auf die Eignung von Elementverhältnissen in der Schale von *Mytilus edulis* als Umweltproxy (DODD 1965, LORENS and BENDER 1980, KLEIN et al. 1996a, b, VANDER PUTTEN 2000). Deshalb soll in dieser Arbeit mit einem interdisziplinären Blickwinkel die Eignung von *Mytilus edulis* als Proxyarchiv untersucht werden. *Mytilus edulis* ist aufgrund des schnellen Längenwachstums der Kalzitlage der Schale, der weiten geographischen Verbreitung und der großen Toleranz gegenüber einem Spektrum an verschiedensten Umweltbedingungen gut für solche Untersuchungen geeignet (VANDER PUTTEN 2000). Diese Toleranz ermöglicht die Hälterung bei verschiedenen Umweltparametern und die Beobachtung ihrer Auswirkungen. Ihr hohes geologisches Alter und die somit zu findenden Fossilien der aus dem Jura bis Devon stammenden Familie der Mytilidae (SEED 1976) könnten einen Beitrag zur Rekonstruktion von vergangene-m Klima leisten.

In dieser Arbeit wurde als Ergänzung zu bereits durchgeführten Arbeiten über die Auswirkungen verschiedener Umweltparameter auf Schalenwachstum und -stabilität von *Mytilus edulis* die chemische und isotopische Zusammensetzung der Schale untersucht. Im Vordergrund stand hierbei die Frage nach der Eignung der Miesmuschel als Proxyarchiv. Hierzu wurden die bereits etablierten Proxies Mg/Ca und Sr/Ca, sowie ein neuerer Proxy, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ untersucht. Weiterhin wurde der Anteil der biologischen Individualität (Genetik, Physiologie) an diesen Ergebnissen betrachtet.

Die Untersuchungen an den Miesmuscheln aus der Hälterung bei verschiedenen Salinitäten wurden über die Messung von divalenten Kalziumsubstituenten (Strontium (Sr) und Magne-

sium (Mg)) im Kalzit mit Hilfe von Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) und Laser-Ablation durchgeführt. Dabei ermöglicht die Laser-Ablation eine ortsauflösende Beprobung. Weiterhin wurden einige Proben von verschiedenen Standorten im Freiland, in denen unterschiedliche Salinitäten vorliegen (Schwentinemündung (mittlerer Salzgehalt: 14-16 PSU mit Schwankungen von 4-18 PSU; SCHÜTZ 1964), Kieler Förde (mittlerer Salzgehalt: 19 PSU mit Schwankungen von 15-23 PSU, gemessen am IFM-GEOMAR von Irina Polovodova, Dez. 2005 - Juli 2006), Nordsee (~34 PSU; EISMA and KALF 1987)) mit Hilfe vom Thermionen-Massenspektrometer (TIMS) untersucht, einer gängigen Methode zur Bestimmung von Isotopen. Dabei wurde die Kalziumisotopenzusammensetzung des Aragonits und des Kalzits der Schalen aus dem Freiland, der parallel an allen Stationen entnommenen Wasserproben, sowie des extrapallialen Fluids (EPF) der Muscheln aus der Schwentinemündung gemessen. Weitere Untersuchungen auf Elementzusammensetzungen am Kalzit, im Wasser und im EPF dieser Muscheln wurden mit der Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) durchgeführt.

2 Grundlagen

2.1 *Mytilus edulis* – Schalenaufbau und –bildung

Die Schale der Miesmuschel ist aus verschiedenen Schichten aufgebaut, der äußeren Prismenschicht (Kalzit; Ostracum), welche vom Periostracum bedeckt ist, sowie der inneren Perlmutschicht (Aragonit; Hypostracum) (WILBUR 1972). Sind die beiden Polymorphe des Kalziumkarbonats, Kalzit und Aragonit, in einer Schale vorhanden, so werden diese beiden Schichten von einer dünnen organischen Lage voneinander getrennt (WATABE 1965). Die Bildung von Kalziumkarbonat (Kalzifizierung) findet in einem Bereich statt, der von der Umwelt isoliert ist (eine schematische Darstellung ist in Abbildung 1 zu sehen).

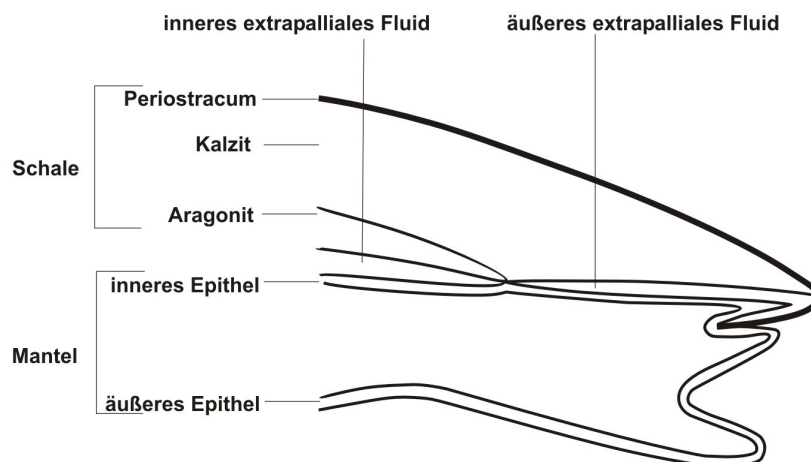


Abb. 1: Schematischer Längsschnitt von *M. edulis* (modifiziert nach VANDER PUTTEN 2000)

Dieser, als Extrapallialraum bezeichnete Bereich, beinhaltet das extrapalliale Fluid (EPF), welches durch die schon bestehende Schale, den Mantel und das Periostracum von der umgebenden Lösung isoliert ist (WILBUR 1972). Neben Wasser besteht das EPF aus verschiedenen Proteinen, Glykoproteinen, Kohlenhydraten und Aminosäuren, welche genutzt werden, um die Mineralisation zu regulieren (HATTAN et al. 2001, YAN YIN et al. 2005). WILBUR (1972) zeigte, dass der Mantel den Transport von Ionen aus dem Meerwasser in das EPF vermittelt. Von besonderer Bedeutung ist hier die Regulierung des Magnesiumgehalts, da Magnesium die Kalzitbildung bei einer Konzentration, wie sie im Meerwasser vorliegt, inhibiert. Deshalb kontrolliert *M. edulis* die Magnesiumkonzentration im EPF, um die Kalzitbildung zu erleichtern (LORENS and BENDER 1980).

Bereits im Larvenstadium wird die Schalenbildung deutlich von der Biochemie beeinflusst. Die Schale entsteht, indem verdickte Ektodermzellen der Schalendrüse der Larve an der Mantelfalte, die am nächsten zum Schalenrand liegt, spezielle Makromoleküle (meist Proteine) sezerniert, polymerisiert und zum Periostracum formt. Dieses bedeckt die Schale und besteht weiterhin aus wasserunlöslichen Proteinen und Chitin (SKINNER 2003). Diese Schicht bestimmt die Lage der Kristallisationszentren bei der Abscheidung von Kalziumkarbonat. Bei der Adultschale gehen sowohl das Flächen-, als auch das Dickenwachstum vom Mantelrand aus (GÖTTING, 2004). Diese Ektodermzellen sind sowohl in den Transport der Mineralionen als auch in die Sekretion des organischen Materials involviert, welches später die Matrix für die Ablagerung bildet (SIMKISS and WILBUR 1989).

Aufgrund des schnellen Längenwachstums der Kalzitlage der Schale, der weiten geographischen Verbreitung und der großen Toleranz gegenüber einem Spektrum an verschiedensten Umweltbedingungen ist die gemeine Miesmuschel (*Mytilus edulis*) gut als Paläoumweltarchiv geeignet (VANDER PUTTEN 2000). Das Muschelwachstum ist jahreszeitlich bedingt (SEED 1976). Dies gilt besonders für Gewässer aus gemäßigten Gebieten, wo im Frühjahr und im Sommer ein schnelles Wachstum stattfindet und es im Winter dann verlangsamt oder ganz eingestellt wird (MCGRORTY 1997). Es werden saisonale Wachstumsringe, aber auch Tages- und Tidenbänderungen ausgebildet. Außerdem zeigen die Wachstumsringe einen individuellen Rhythmus des Schalenwachstums (MORTON 1992).

Wassertemperaturen zwischen 10°C und 20°C haben nur einen geringen Einfluss auf das Muschelwachstum. Das Wachstum verlangsamt sich, wenn die Temperatur unter 10°C fällt oder über 20°C steigt (BAYNE et al. 1976). KOSSAK (2006) beobachtete bei doppelter Futtermenge (in Bezug auf das Nahrungsangebot in der Kieler Förde) in einem Temperaturbereich von 6-12°C ein geringeres Wachstum, als in einem Temperaturbereich von 11-17°C.

Muscheln reagieren jedoch sehr empfindlich auf Änderungen in der Salinität. WESTERBOM et al. (2002) untersuchten die Verbreitung von Miesmuscheln in der nordöstlichen Ostsee im Verhältnis zum Salzgehalt und fanden mit abnehmender Salinität eine merkliche Abnahme in der Muschelgröße und ihrer Biomasse. Der Kalzifizierungsvorgang und die Schalenbildung finden bei einer Salinität unter 12,8 PSU nur noch verlangsamt statt (ALMADA-VILLELE 1984). Weiterhin nimmt das Schalenwachstum auch bei Salinitäten über 20 PSU ab (ALMADA-VILLELA 1984; KOSSAK 2006, S. 28 Abb. 5, Hälterung bei doppelter Futtermenge und T1). Muscheln, die in einer Umgebung mit geringerer Salinität leben bilden dünnere und schwächere Schalen aus (KAUTSKY et al. 1990).

2.2 Biomineralisation

Unter Biomineralisation versteht man den Vorgang, bei dem Organismen die Ausfällung von mineralischem Material beeinflussen.

Das dabei entstehende Biomineral zeichnet sich durch seine heterogene Zusammensetzung aus anorganischem und organischem Material aus. Außerdem besitzen Biominerale aufgrund ihrer Bildung unter kontrollierten Bedingungen bestimmte Eigenschaften wie Form, Größe, Kristallinität, Isotopen- und Elementzusammensetzung, die von ihren anorganisch gebildeten Gegenparts abweichen (WEINER and DOVE 2003). Die Verteilung von Ionen in einer Lösung oder über die Kristalloberfläche findet aufgrund der Thermodynamik zufällig statt. Die biologisch gebildeten Karbonate hingegen sind eindeutig Produkte gerichteter Aktivität (SIMKISS and WILBUR, 1989). Dabei wird die heterogene Verteilung durch die Umweltbedingungen beeinflusst, unter denen die Biomineralisation stattgefunden hat (SKINNER 2003). Da diese Biomineralisation in einem kleinen abgeschlossenen Raum (z. B. im Extrapallial-Raum) stattfindet, besteht die Möglichkeit, dass diese Einwirkungen der Umwelt wiederum durch die biologische Aktivität des Organismus beeinflusst werden.

Außerdem ermöglicht dieses kleine Volumen das Überschreiten des Löslichkeitsprodukts mit minimaler Beteiligung von energieabhängigen Prozessen und reduziert den Puffereffekt von großen Volumina, wodurch der Prozess leichter zu regulieren ist.

Bei 50% der bekannten Biominerale stellt Ca^{2+} das Hauptkation dar (LOWENSTAM and WEINER 1989). Die häufigsten dieser Biominerale, bei denen das Kation mit einem Anion verbunden ist sind die Phosphate, gefolgt von Oxiden und Karbonaten (SIMKISS and WILBUR 1989). Von den Polymorphen des Kalziumkarbonats sind besonders Aragonit und Kalzit weit verbreitet (SIMKISS and WILBUR 1989).

2.3 Kalziumkarbonat

Karbonate sind die Salze der Kohlensäure (H_2CO_3) und haben alle den Anionenkomplex $[\text{CO}_3]^{2-}$ (Karbonation) gemeinsam. Die zugehörigen Kationen, welche Kalzium (Ca^{2+}) substituieren, können einen kleineren oder größeren Ionenradius haben als Ca^{2+} mit 1,06 Å. Karbonate mit kleineren Kationen, wie z. B. Magnesium (Mg^{2+}) bilden eine Struktur, die derjenigen des Kalzits entspricht. Demgegenüber entspricht die Struktur von Karbonaten mit größeren Kationen (Durchmesser > 1,6 Å; z. B. Strontium (Sr^{2+})) der des Aragonits. Kalziumkarbonat (CaCO_3) kann sowohl in der Kalzit-, als auch in der Aragonitstruktur kristallisieren. Diese Polymorphie erklärt sich im Wesentlichen aus der mittleren Größe des Ca^{2+} und seinem mittleren Raumbedarf (MATTHES 1996).

Kalzit, ein wasserfreies Polymorph vom Kalziumkarbonat, bildet häufig die Schalen von Invertebraten wie z. B. Mollusken (SKINNER 2003). Es besitzt eine trigonale Elementarzelle mit abwechselnden Lagen (parallel zur a, b-Ebene) aus CO_3^{2-} - und Ca^{2+} - Ionen. Die CO_3^{2-} - Ionen einer Lage sind gleich ausgerichtet, die Ausrichtung benachbarter Lagen alterniert (dargestellt in Abbildung 2). Durch die Anordnung der Ionen existieren im Kalzit eine Reihe von Bruchebenen (FALINI 2000). Kalzit hat eine Dichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ und eine Härte von 3 (nach Mohs). Unter Standardbedingungen findet eine geringe Substitution von Kalzium durch Magnesium statt (MATTHES 1996).

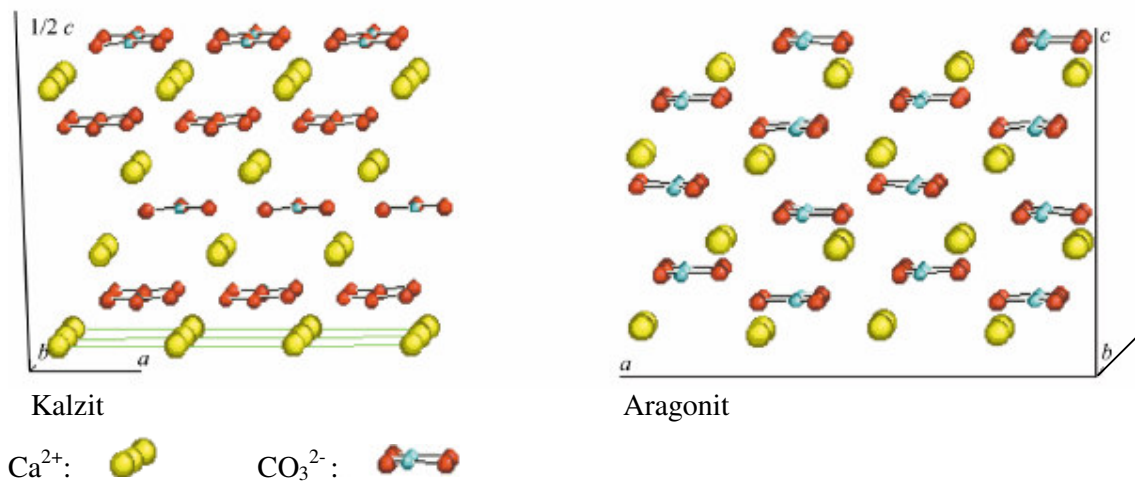


Abb. 2: Anordnung der Kalzium- und Karbonat-Ionen in Kalzit und Aragonit (modifiziert nach FALINI 2000)

Bei der Miesmuschel besteht die Schale neben Kalzit auch aus Aragonit. Die Elementarzelle des Aragonits ist orthorhombisch. Wie beim Kalzit liegen die CO_3^{2-} -Ionen alternierend in jeweils gleich ausgerichteten Lagen parallel zur a, b-Ebene vor. Jedoch sind die Abstände der CO_3^{2-} -Ionen in a, b-Richtung größer, wodurch die Ebenen in c-Richtung dichter gepackt sind als bei Kalzit (FALINI 2000). Aragonit ist etwas härter (3,5-4) als Kalzit, was sich durch die größere Zahl von Ca-O-Bindungen und die dichtere Gitterpackung erklärt. Diese dichtere Packung bewirkt auch die etwas größere Dichte von $2,95 \text{ g/cm}^3$. Bei Aragonit kann ein Ersatz des Kalziums besonders durch Strontium stattfinden. Strontium übt einen stabilisierenden Einfluss auf die Aragonitstruktur aus (MATTHES 1996).

Die Entstehung von Aragonit wird durch Magnesium gefördert, während die Kalzitbildung gehemmt wird (LORENS and BENDER 1980).

Perlmutter, das bei der Miesmuschel die innere Lage der Schale bildet, ist eine besondere Form des Aragonits. Beim anorganisch gebildeten Aragonit ist die c-Ebene die, die am schnellsten wächst, wodurch nadelförmige Kristalle entstehen. Beim Biomineral Perlmutter ist die c-Ebene die langsamste Wachstumsrichtung und so entstehen plattenförmige Kristalle.

Diese monokristallinen, hexagonalen Aragonitplättchen des Perlmutts sind vertikal in durchschnittlich um 50 nm versetzten Stapeln (SCHÄFFER et al. 1997) und lateral in Ebenen angeordnet.

Perlmutter ist ein stabiles Material, da Risse sich im Perlmutter nur schwer ausbreiten können. Die Ursache hierfür liegt zum einen in dem mineralischen Anteil (Aragonit), der weniger ausgezeichnete Bruchebenen als Kalzit besitzt und zum anderen in der elastischen organischen Matrix, die zwischen den Aragonitplättchen liegt (FRITZ and MORSE 1998).

2.4 Kalzium-Isotopie und Elementverhältnisse (Sr/Ca, Mg/Ca)

Kalzium ist das fünft häufigste Element in der Lithosphäre und spielt eine große Rolle in einer Vielzahl von biologischen und geologischen Prozessen (ZHU and MACDOUGALL 1998). Kalzium hat sechs stabile Isotope (^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca).

Die wichtige Rolle von Kalzium in biologischen Prozessen beruht auf seiner chemischen Vielseitigkeit, welche sich aus seiner divalenten Ladung, geringen Bindungsenergie, schnell-

len Reaktionskinetik und seiner Trägheit in Redoxreaktionen ergibt (WILLIAMS 1974, 1989). SKULAN et al. (1997, 1999) richteten ihre Aufmerksamkeit auf die biologische Kontrolle der Kalziumisotopenzusammensetzung. Sie untersuchten Kalzium in verschiedenen marinen Organismen und kamen zu dem Ergebnis, dass das Ausmaß der Kalziumfraktionierung in unterschiedlichen Organismen relativ einheitlich ist und dass Kalzium beim Durchwandern der Nahrungskette isotopisch leichter wird. Das bedeutet, dass leichte Kalziumisotope in der festen Phase relativ zum Umgebungswasser angereichert sind (SKULAN et al. 1997, ZHU and MACDOUGALL 1998, DEPAOLO 2004).

Kalziumisotope dienen aufgrund ihrer temperaturabhängigen Fraktionierung zwischen ^{40}Ca und ^{44}Ca als Paläothermometer, welches für verschiedene Foraminiferenarten bereits kalibriert wurde (LEA et al. 1999).

Für das Kalziumisotopenverhältnis ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) wurde von EISENHAUER et al. 2004 folgende Notation festgelegt, um einen internationalen Vergleich zu ermöglichen:

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left(\frac{{}^{44/40}\text{Ca}_{\text{Probe}}}{{}^{44/40}\text{Ca}_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Der gebräuchlichste Standard für die Messung von Kalziumisotopen ist das Kalziumkarbonat-Pulver NIST SRM 915a (National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material 915a; Johnson Matthey). Bei Messungen von Karbonaten, die im Meerwasser gebildet wurden, wie z. B. die Schalen verschiedener mariner Organismen, ist es sinnvoll die Fraktionierung dieser Proben auf den IAPSO-Meerwasserstandard zu normieren (International Assoziation for the Physical Sciences of the Oceans; im Folgenden „IAPSO“).

Dieser IAPSO stammt aus dem Nordatlantik und wird auf seine Salinität hin (35 PSU) kontrolliert und gegebenenfalls angepasst. Wegen der gleichmäßigen Verteilung aufgrund der langen Verweilzeit von Kalzium in den offenen Meeren (ZHU and MACDOUGALL 1998), wird auch für den IAPSO eine konstante Kalziumisotopie angenommen. Außerdem wurden bei den vergleichenden Messungen von Meerwasser verschiedener Regionen und IAPSO keine Unterschiede gefunden (HIPPLER et al. 2003).

Bei der Kalziumisotopie handelt es sich um einen relativ neuen Proxy, der erst in den letzten Jahren entwickelt wurde. Ältere und somit bereits etablierte Proxies stellen beispielsweise verschiedene Elementverhältnisse wie Strontium/Kalzium (Sr/Ca) und Magnesium/Kalzium (Mg/Ca) dar.

Solche Elemente (z. B. Strontium und Magnesium), die in kalkhaltigen Organismen Kalzium substituieren werden häufig für paläoklimatische Studien genutzt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ihr Einbau in biogene Karbonate nur teilweise durch die Umweltbedingungen beeinflusst wird (CARRE 2006).

Ein kalkhaltiges Skelett ist das Ergebnis eines biologisch kontrollierten und genetisch programmierten Mineralisationsprozesses (WHEELER 1992). Dieser genetische Einfluss wird durch die großen Konzentrationsunterschiede in den Spuren- und Nebenelementen zwischen unterschiedlichen taxonomischen Gruppen bewiesen (CHAVE 1954, DODD 1967). In manchen Gruppen ist dieser biologische Effekt (der sogenannte „Vitaleffekt“) konstant genug, um paläoökologische Untersuchungen durchzuführen, vorausgesetzt es wurde eine spezifische Kalibration erstellt, wie z. B. für Sklerospongia (ROSENHEIM et al. 2005) oder Korallen (z. B. BECK et al. 1992).

Für Studien, deren Ziel es war Spurenelemente in Mollusken als Umweltarchive zu verwenden, gab es unterschiedliche Ergebnisse. DODD (1965) zeigte an der viel untersuchten Miesmuschel *M. edulis*, dass die Wassertemperatur des Meeres über den Einbau von Sr/Ca aufgezeichnet wird, was sich allerdings später durch verschiedene andere Untersuchungen als unsicher herausstellte (KLEIN et al. 1996a, VANDER PUTTEN et al. 2000).

Für das Mg/Ca-Verhältnis wurde ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit beschrieben (z. B. KLEIN et al. 1996b). Auch dieser These wurde von verschiedenen Autoren widersprochen (LORENS and BENDER 1980, VANDER PUTTEN et al. 2000).

Allgemein lässt sich sagen, dass der Einfluss der Umwelt auf die Elemente in Mollusken zu schwach zu sein scheint, um diese als geeigneten Proxy zu nutzen, bzw. ist der Mechanismus, der den Einbau verschiedener Elemente in die Schalen kontrolliert noch nicht ausreichend verstanden (CARRE et al. 2006).

Untersuchungen von KLEIN et al. (1996a) zeigten, dass das Verhältnis von Sr/Ca in erster Linie von der Aktivität des Mantelmetabolismus und erst in zweiter Linie von der Salinität des Umgebungswassers abhängt.

Einen großen Einfluss besonders auf das Sr/Ca-Verhältnis haben auch die Wachstums- und die Kalzifizierungs- bzw. Präzipitationsrate (GILLIKIN et al. 2005, CARRE et al. 2006), welche sich individuell stark unterscheiden können und ihrerseits auch von verschiedenen Faktoren abhängen (BAYNE et al. 1976, MCGRORTY 1997, KOSSAK 2006).

Aufgrund der aufwendigen Analytik wurde bei den meisten der hier zitierten Arbeiten auf die Messung von biologischen Replikaten verzichtet. Auf dieses Problem wird in der Diskussion eingegangen wird.

3 Material und Methoden

3.1 Probenbeschaffung/-lagerung

3.1.1 Muscheln aus der Hälterung

In dieser Arbeit wurden Muschelschalen der Gemeinen Miesmuschel (*M. edulis*) untersucht, die im IFM-GEOMAR (Standort Westufer) gehältert wurden.

Diese Muscheln wurden in einem Alter von ungefähr ein bis zwei Monaten von Besiedlungsplatten an der Pier vor dem Institut entnommen, längenvermessen und in Hälterungsaquarien gesetzt, so dass sich in einem Aquarium immer Muscheln etwa gleicher Größe befanden. Die Größe dieser Muscheln lag zu Beginn der Versuche bei 6 bis 9 mm und am Versuchsende zwischen 11 und 14 mm. Jedes Aquarium wurde auf eine definierte Salinität (17, 20, 29 und 34 PSU) eingestellt, indem frisches, filtriertes Ostseewasser entweder direkt genutzt oder mit künstlichem Meersalz (Tropic-Marin, Dr. Biener GmbH) aufgesalzen wurde. Diese Salinitäten wurden in jedem Aquarium über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten.

Da diese Muscheln aus Experimenten stammen, für deren Fragestellung die Wasserzusammensetzung nicht von Bedeutung war, können zu dieser hier keine Angaben gemacht werden.

Die Wassertemperatur simulierte den Jahresgang der Förde, indem die Temperatur im Hälterungsraum dementsprechend wöchentlich angepasst wurde (dargestellt in Abbildung 3). Hierzu wurden die Durchschnittstemperaturen modifiziert nach LEHMANN & HINRICHSSEN (2000; gemittelt über 20 Jahre) über den Hälterungszeitraum eingestellt. Im Winter wurde die Temperatur nicht unter 6°C abgesenkt, da in den Hälterungsräumen hierzu keine Möglichkeit bestand.

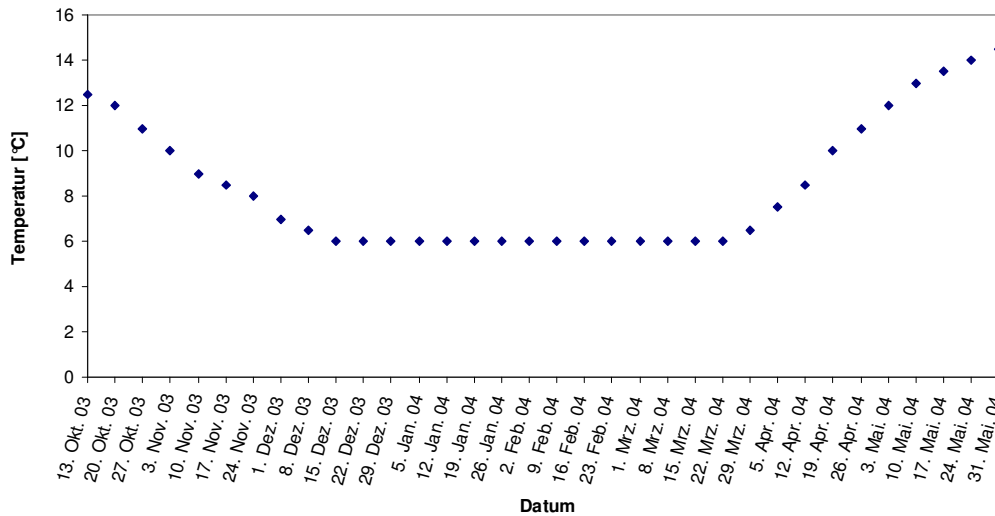


Abb. 3: Einstellung der Wassertemperatur während der Hälterung modifiziert nach LEHMANN & HINRICHSSEN (2000; gemittelt über 20 Jahre) entsprechend dem Jahresgang der Kieler Förde

Gefüttert wurden die Muscheln mit einer Algensuspension (*Dunaniella* sp. und *Rhodomonas* sp.). Die Futtermenge entsprach der doppelten Menge des durchschnittlichen Phytoplanktongehalts der Kieler Förde (6×10^3 Zellen/ml). Nachdem die Muscheln langsam an die neuen Salinitäten gewöhnt worden waren (ein PSU pro Tag), begann der Hälterungsversuch am 15.10.2003 und endete am 31.05.2004. Detaillierte Angaben zur Probengewinnung und Hälterung dieser Muscheln sind der Arbeit von KOSSAK (2006) zu entnehmen.

Nach Abschluss der Versuche wurden die Muscheln zur Konservierung eingefroren. Zu Beginn der Diplomarbeit wurden sie wieder aufgetaut, ausgenommen und mit Leitungswasser gereinigt. Nachdem sie im Trockenschrank bei 60°C getrocknet wurden, sind sie in ICP-Röhrchen (Fa. Roth, PP) verschlossen gelagert worden.

Diese Muscheln dienten später den Untersuchungen auf Elementverhältnisse im Kalzit mit LA-MC-ICP-MS (Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).

3.1.2 Muscheln aus dem Freiland



Abb. 4: Übersichtskarte der Kieler Förde mit Positionen der Muschelentnahme

1: Probenentnahme Pier IFM-GEOMAR (Standort Westufer; Kieler Förde)

2: Probenentnahme Pier IFM-GEOMAR (Standort Ostufer; Schwentinemündung)

Quelle: www.kiel.de/stadtplan; 24.08.2006

Neben den Schalen der gehäuterten Muscheln wurden auch Schalen und extrapalliales Fluid untersucht, die von Miesmuscheln aus dem Freiland stammen.

Verglichen wurden Exemplare aus der Kieler Innenförde (Abbildung 4; Position 1) mit solchen aus der Mündung der Schwentine (Abbildung 4; Position 2), einem Fluss, der am Ostufer in Höhe des Kieler Ortsteils Wellingdorf in die Kieler Förde mündet.

Die Miesmuscheln wurden an der Pier des IFM-GEOMAR (Standorte Westufer, Kieler Förde und Ostufer, Schwentinemündung) lebend von ihrem Untergrund, ca. einen halben Meter unterhalb der Wasseroberfläche entnommen. An diesen Stationen wurden am 16.06.2006 jeweils zwei Exemplare entnommen und am 28.08.2006 fünf weitere in der Schwentinemündung. Eine Muschel aus der Nordsee, lebend vom Sylter Strand (11.08.2006)

entnommen, wurde ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen. Alle Muscheln hatten eine Größe von ungefähr 30 mm.

Die Muscheln wurden für 3 Tage bei -20°C eingefroren und anschließend mit Hilfe von Skalpell und Pinzette geöffnet und ausgenommen. Die Schalenhälften wurden mit Leitungswasser kurz abgewaschen und dann im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Zur Aufbewahrung dienten 100 ml Kunststoffbecher (Fa. Nunc), in welchen die Schalen verschlossen und bei Zimmertemperatur gelagert wurden.

Von diesen Muscheln wurden der Kalzit und der Aragonit am TIMS (Thermionen-Massenspektrometer) und der Kalzit zusätzlich mit der ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) gemessen. Außerdem wurde aus einigen dieser Exemplare das extrapalliale Fluid (EPF) untersucht (vgl. 3.1.4).

Der Kalzit jeweils einer Muschel der beiden Stationen vom 16.06.2006 wurde wie die Muscheln aus der Hälterung am LA-MC-ICP-MS untersucht.

3.1.3 Wasserproben

Parallel zu den Muscheln wurden Wasserproben an gleicher Stelle entnommen. Dazu diente ein 20 ml Becherglas, welches an einem Faden zu Wasser gelassen wurde. Die Wasserproben sind in mit Salpetersäure (HNO₃) vorgereinigten, 4 ml Fläschchen (Fa. Nalgene, PP) im Kühlschrank gelagert worden. Die Fläschchen wurden zusätzlich mit Parafilm und Frischhaltefolie verschlossen, um ein Verdunsten und somit ein Aufkonzentrieren der Probe zu verhindern. Auch diese Proben wurden mit der TIMS und der ICP-OES gemessen.

3.1.4 Extrapalliales Fluid (EPF)

Von fünf Muscheln aus der Schwentinemündung (28.08.2006) wurde das extrapalliale Fluid entnommen, welches sich zwischen Mantel und Schale befindet, um es ebenfalls am TIMS (3 EPF) und am ICP-OES (2 EPF) zu messen. Dies geschah an fünf verschiedenen Muscheln, da das EPF einer Muschel nur für eine Messung am TIMS oder am ICP-OES ausreicht.

Dazu wurde die Muschel vorsichtig einen Spalt geöffnet, so dass das Schwentinewasser ablaufen konnte und der Mantel sichtbar war. Es wurde darauf geachtet, den Mantel nicht zu verletzen. Mit Hilfe einer Einweg-Spritze und einer Kanüle (Durchmesser: 0,9 mm) wurde durch den Mantel gestochen und zwischen 50 und 100 µl Fluid abgenommen. Anschließend wurde es in ein mit HNO_3 vorgereinigtes 4 ml Fläschchen überführt.

Da die beprobte Flüssigkeit weiterhin sehr klar war, wird davon ausgegangen, dass es sich nicht um Hämolymphe gehandelt hat.

Eine zusammenfassende Übersicht aller Proben ist auf der nächsten Seite in Tabelle 1 gegeben.

Tab. 1: Übersicht aller in dieser Arbeit gemessenen Proben; S: Salinität; R: Replikat

Proben-nummer	Probenart	Herkunft	Größe Ver-suchsstart [mm]	Größe [mm]	Messmethode	gemessen
1a	<i>M. edulis</i> S17, R1	Hälterung	9	14	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
1b	<i>M. edulis</i> S17, R2	Hälterung	9	14	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
2a	<i>M. edulis</i> S20, R1	Hälterung	8	13	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
2b	<i>M. edulis</i> S20, R2	Hälterung	8	12	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
3a	<i>M. edulis</i> S29, R1	Hälterung	7	12	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
3b	<i>M. edulis</i> S29, R2	Hälterung	7	12	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
4a	<i>M. edulis</i> S34, R1	Hälterung	6	12	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
4b	<i>M. edulis</i> S34, R2	Hälterung	6	11	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
6	<i>M. edulis</i> , 16.06.2006	Förde	/	~30	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
7	<i>M. edulis</i> , 16.06.2006	Schwentine	/	~30	LA-ICP-MS	Ca, Sr, Mg
8	<i>M. edulis</i> , 16.06.2006	Förde	/	~30	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
9	<i>M. edulis</i> , 16.06.2006	Schwentine	/	~30	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
10	<i>M. edulis</i> I, 28.08.2006	Schwentine	/	~30	OES	Ca, Mg, Sr
11	<i>M. edulis</i> II, 28.08.2006	Schwentine	/	~30	OES	Ca, Mg, Sr
12	<i>M. edulis</i> , 11.08.2006	Nordsee	/	~30	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
13	Wasser, 16.06.2006	Förde	/	/	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
14	Wasser, 16.06.2006	Schwentine	/	/	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
15	Wasser, 11.08.2006	Nordsee	/	/	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
16	Wasser, 28.08.2006	Schwentine	/	/	TIMS/OES	Ca-Isotope/ Ca, Sr, Mg
17	Extrapalliales Fluid I	Schwentine	/	/	OES	Ca, Mg, Sr
18	Extrapalliales Fluid II	Schwentine	/	/	OES	Ca, Mg, Sr
19	Extrapalliales Fluid III	Schwentine	/	/	TIMS	Ca-Isotope
20	Extrapalliales Fluid IV	Schwentine	/	/	TIMS	Ca-Isotope
21	Extrapalliales Fluid VI	Schwentine	/	/	TIMS	Ca-Isotope

3.2 Methoden

3.2.1 Massenspektrometrie allgemein

Das Ziel dieser Methode ist das Erstellen eines Massenspektrums, indem eine vorgegebene Probe ionisiert und entsprechend ihres Masse-/Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt wird.

Die drei Hauptkomponenten eines Massenspektrometers sind: 1) die **Ionenquelle**, 2) der **Massenseparator** und 3) das **Detektorsystem**. Ein Massenspektrometer braucht zusätzlich Pumpen, um ein Hochvakuum zu erzeugen, sowie ionenoptische Linsensysteme, stabilisierte elektrische Versorgung und einen Rechner, um das Gerät zu steuern und die gemessenen Daten weiterzuverarbeiten. In Abbildung 5 ist ein Schema eines Massenspektrometers dargestellt.

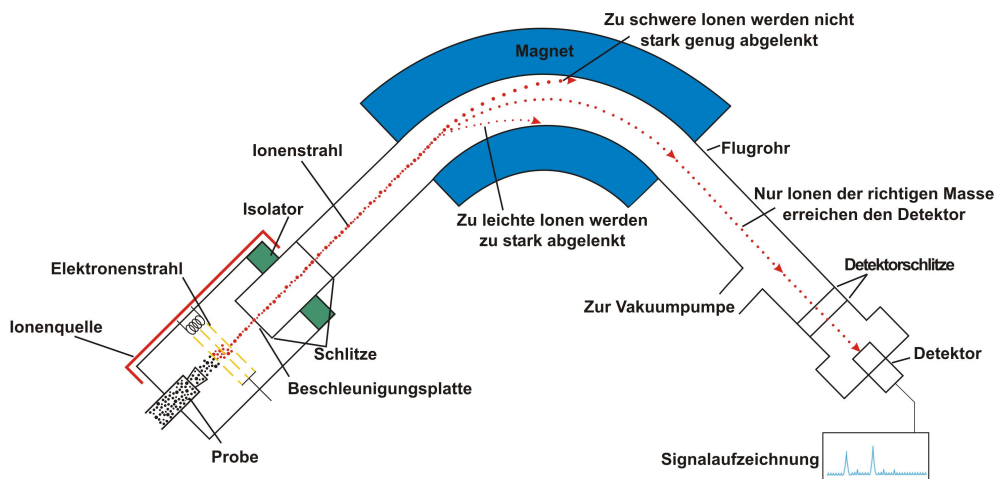


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers

Quelle: www.atmosphere.mpg.de/media/archive/6543.gif; 24.08.2006

3.3 Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)

Bei einem Thermionen-Massenspektrometer findet die Ionisation auf der Oberfläche eines heißen Metallbandes (Filament) statt, welches aus hochschmelzendem Metall wie z. B. Rhenium besteht.

Dazu wird die Probe zusammen mit einem Ta₂O₅-Aktivator mit Hilfe der „Sandwich-Technik“ (Aktivator-Probe-Aktivator) auf ein zuvor ausgeheiztes Single-Filament (zone refined rhenium) geladen (HEUSER et al. 2002).

Nachdem die Probe auf dem Filament trocken eingedampft wurde, wird es kurz zum Glühen gebracht.

Mehrere dieser Probenträger werden dann in einem Multiprobenhalter zusammengefasst und in das Ionenquellengehäuse eingebaut. Anschließend wird die Ionenquelle evakuiert.

Die Filamente werden, je nach dem zu analysierenden Element, auf 800 – 2000°C aufgeheizt, um die Probe zu verdampfen und zu ionisieren. Dieser Ionisierungsprozess findet an der Oberfläche des Heizfadens statt. Das Vakuumsystem hält den Druck im Massenspektrometer auf weniger als einem Billionstel des normalen Luftdrucks, so dass die Ionen ungestört von der Quelle zu den Detektoren fliegen können, ohne dabei mit Luftmolekülen zu kollidieren.

Als Massenseparator dient ein einzelfokussierendes Magnetsektorfeld, in dem die Ionen entsprechend ihrer spezifischen Ladung abgelenkt werden. Das Detektionssystem besteht aus einem fixen und acht beweglichen Faraday-Kollektoren und einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV).

Die Thermionen-Massenspektrometrie wird hauptsächlich für hochpräzise Isotopenverhältnismessungen eingesetzt.

3.3.1 Probenaufbereitung

Für die Untersuchungen an dem Thermionen-Massenspektrometer (TIMS) wurde mit Hilfe eines Bohrers (Proxxon, Bohr- und Fräsgewerkzeug Micromot 40/E) Material von der Schaleninnenseite (Perlmuschelschicht, Aragonit) und im entsprechenden Bereich auf der Schalenaußenseite (Prismenschicht, Kalzit) abgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die beiden Materialien nicht vermischt wurden. Dies wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD, Philips, Co-Röhre PW 1318, Generatoreinstellung: 40kV/35mA) kontrolliert.

Gebohrt wurde, wie in Abbildung 6 zu sehen parallel zur Wachstumsrichtung der Muschelschale.

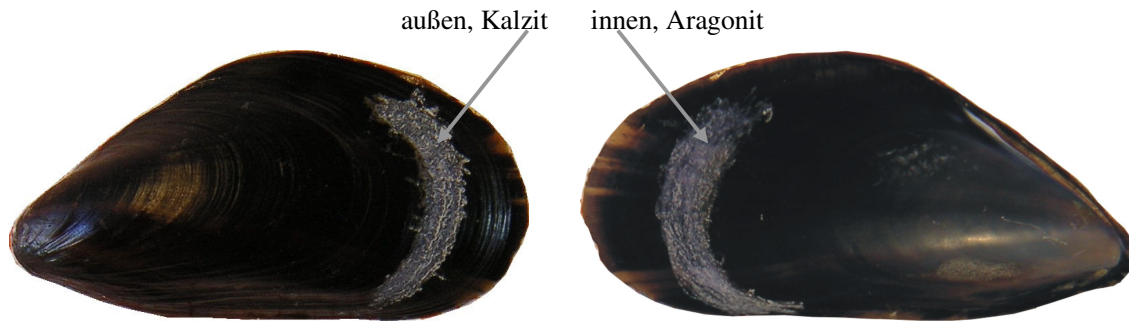


Abb. 6: Beispiel der Beprobung an einer Muschel aus der Schwentinemündung

Das abgetragene Material wurde in gefaltetem Wägepapier aufgefangen, gelagert und direkt nach der Bestimmung durch XRD in einen Teflon-Becher (Fa. Savillex) überführt.

In 2,5 N hochreiner Salzsäure (HCl, doppelt destilliert) wurde die Probe dann gelöst und die Menge, die für eine Messung benötigt wird (ca. 300 ng Ca), abpipettiert. Die Probe wurde nun mit 24 µl eindeutig definiertem $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ –Doppelspike (Details siehe 3.3.3) versetzt, um die Isotopenfraktionierung, die während der Messung im Massenspektrometer stattfindet, zu korrigieren. Ebenfalls hinzu pipettiert wurden 50 µl 30% Wasserstoffperoxyd (H_2O_2) und 50 µl konzentrierter HNO_3 , um die Organik in der Probe zu zersetzen. Dies geschah, da die Organik zu Störungen in der Messung führen kann. Zusätzlich wurden 3 µl Phosphorsäure (H_3PO_4) zugegeben, die aufgrund ihres deutlich höheren Siedepunktes dazu diente, die eingedampfte Probe im Becher leichter wiederzufinden. Dieses Gemisch wurde im geschlossenen Becher bei 80°C ca. 30 Minuten erhitzt. Unter Rotlicht (Infraphil, Fa. Philips) wurde die Probe anschließend vollständig eingedampft und in 2 µl 2,5 N HCl wieder aufgenommen.

Als Standards dienten Kalziumkarbonat-Pulver (NIST SRM 915a, Johnson Matthey) und der Meerwasserstandard IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans).

Die Wasserproben wurden mit dem gleichen Doppelspike versehen, wie die Karbonate und parallel zum IAPSO und einem Blank über Säulenchromatographie aufgearbeitet.

Dafür wurden die Proben mit 1,5 N HCl über Kationen-Austauscher-Säulen (BioRad, 0,6 ml) befüllt mit Harz (MCI Gel, 75-100 mesh (entspricht 250-150 µm)) eluiert.

Da bei der Messung der Ca-Isotope andere Elemente stören, wurden bei der ersten Säulenauf-trennung verschiedene Proben in 0,5 bzw. 1 ml-Schritten aufgefangen, um anschließend mit

Hilfe der MC-ICP-MS die Konzentrationen der verschiedenen Elemente zu bestimmen (beispielhaft für IAPSO dargestellt in Abbildung 7). Aufgrund dieser Daten wurde dann ein Trenn-Schema erstellt, mit dem eine möglichst hohe Ca-Ausbeute bei geringer Menge störender Elemente erzielt werden konnte.

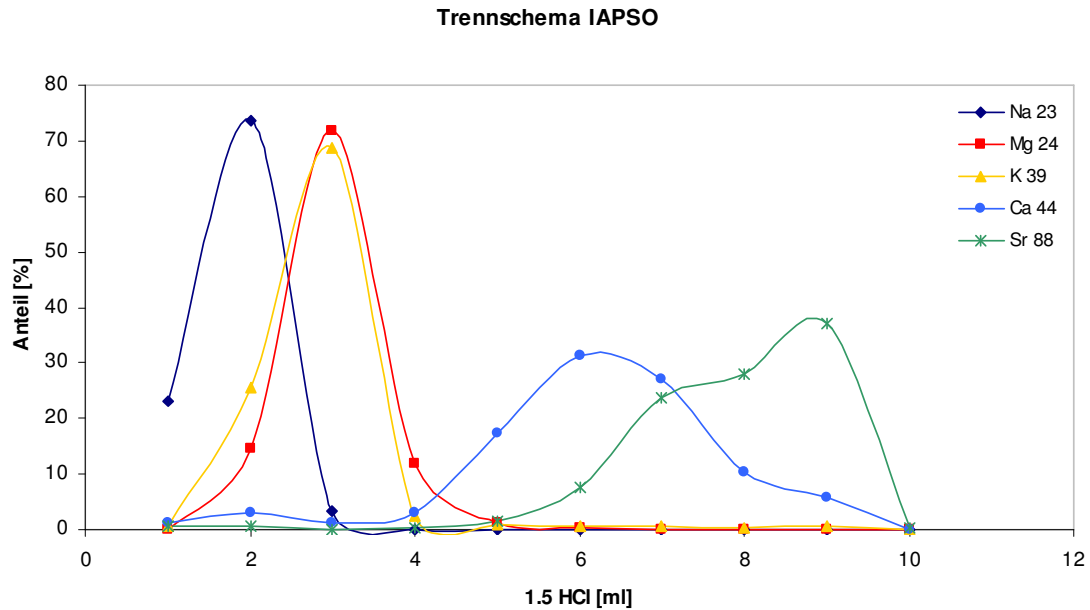


Abb. 7: Trennschema am Beispiel vom IAPSO

3.3.2 Messparameter

Alle Messungen von Kalzium-Isotopen wurden im IFM-GEOMAR (Standort Ostufer) in Kiel an einem TIMS (ThermoFinnigan TRITON) durchgeführt. Für diese Messungen wurde die Methode von HEUSER et al. 2002 modifiziert. Die Messparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Messparameter des TIMS

Parameter	Einstellung
Beschleunigungsspannung:	10 kV
Widerstand:	$10^{11} \Omega$
Quell-Vakuum:	$4-8 \times 10^{-8}$ mbar
Analysator-Vakuum:	$2-4 \times 10^{-9}$ mbar
Heiz-Routine:	automatisch
Kontrollmasse:	40
Start-Intensität:	$9-10 \times 10^{-11}$ A (= 9-10 V) auf Kontrollmasse
Baseline:	Defokussiert, vor jedem Block, 30 Scans
Peak Center:	Vor Datenerfassung
Verstärker-Rotation:	Ausgeschaltet
Zwischenblock-Aktionen:	keine
Datenerfassung:	Blocks pro Durchlauf: 6 Scans pro Block: 26 Integrationszeit: 4s (beide Sequenzen) Abklingzeit: 1s (beide Sequenzen)

3.3.3 Auswertung

Die Problematik bei der Messung von Isotopen besteht in der gerätespezifischen Fraktionierung. Um diese zu quantifizieren wird der Probe ein Doppelspike zugegeben, in welchem eine definierte, von der natürlichen Zusammensetzung abweichende Isotopenzusammensetzung vorliegt. In dem hier verwendeten Ca-Doppelspike (genauere Angaben und Zusammensetzung siehe HEUSER et al. 2002) sind die Isotope ^{43}Ca und ^{48}Ca , welche in der Natur nur in geringen Mengen vorkommen, stark angereichert. In Abbildung 8 wird von einem Gesamtkalziumgehalt von 300 ng für die Probe ausgegangen und einer Zugabe von 24 μl Spike mit einer Konzentration von 1,088 ng/ μl . Das Isotop ^{46}Ca wird nicht berücksichtigt, da seine Häufigkeit so gering ist, dass es für diese Berechnungen nicht ins Gewicht fällt.

Bei einer realen Messung liegen eine bekannte Spikekonzentration mit konstanten Isotopenverhältnissen und eine unbekannte Probenkonzentration mit ebenfalls unbekanntem Isotopenverhältnis vor.

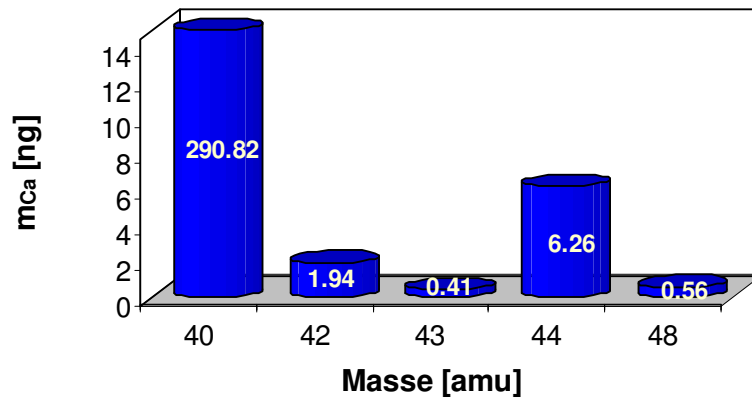


Abb. 8: Mögliche Kalziumzusammensetzung einer Probe (Gesamtkalzium: 300 ng)

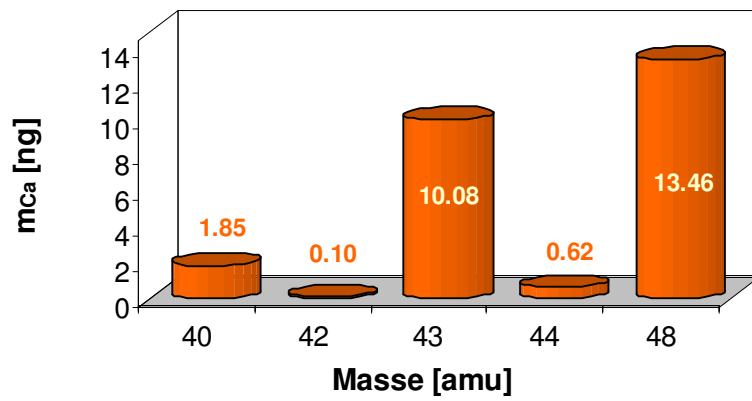


Abb. 9: Zusammensetzung des hier verwendeten $^{43/48}\text{Ca}$ -Doppelspikes

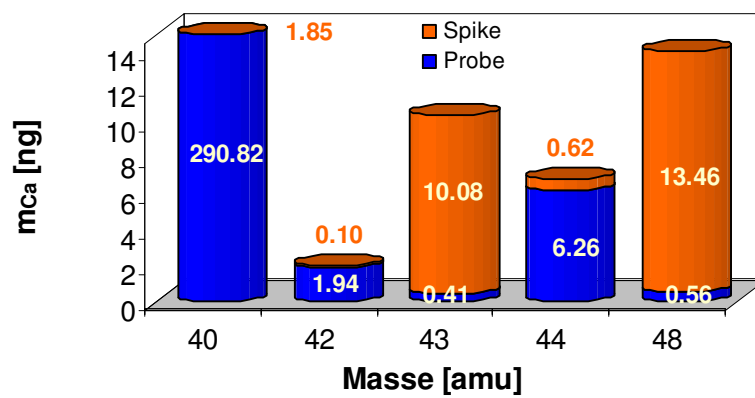


Abb. 10: Mischung der angenommenen Probe mit dem Doppelspike

Um nach der Messung die Zusammensetzung der reinen Probe zu erhalten muss die Fraktionierung, die während der Messung stattgefunden hat über das exponentielle Fraktionierungsgesetz korrigiert werden. Diese korrigierten Werte werden einer iterativen Doppelspikekorrektur unterzogen, welche auf dem Prinzip von COMPSTON and OVERSBY (1969) beruht. Die Werte, die als unfraktionierte natürliche Kalziumisotopie für diese Korrektur angenommen werden, stammen von RUSSELL et al. (1978).

3.4 Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry und Laser-Ablation (LA-MC-ICP-MS)

Die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) erlaubt die Bestimmung von nahezu allen Elementen des Periodensystems und ihrer Isotope.

Ursprünglich war die ICP-MS eine Methode zur Analyse von Lösungen mittels Zerstäubern, jedoch ermöglicht die Kopplung mit Laser-Ablations-Systemen auch die direkte, ortsauflösende Analyse von Feststoffen.

Die ICP-MS beruht auf der Ionisierung des zu analysierenden Materials in einem Argonplasma bei etwa 5000-8000°C, welches mittels Hochfrequenz induktiv geheizt wird. Aus diesem Plasma werden die Ionen durch zwei konische Lochblenden, die als Sampler und Skimmer bezeichnet werden, in das Hochvakuum des Massenspektrometers überführt. Der Ionenstrahl wird mit Hilfe ionenoptischer Linsen fokussiert und in den Massenseparator weitergeleitet. Als Massenseparator dient eine Kombination aus einem elektrostatischen und einem magnetischen Feld. Diese beiden Felder fokussieren die Ionen entsprechend ihrem Impuls und ihrer kinetischen Energie, weshalb diese Kombination auch als doppelfokussierend bezeichnet wird. Das Detektionssystem besteht aus zehn Faraday-Kollektoren und drei Elektronenmultipliern (Multi-Collector-System). Hiermit können mehrere Isotope simultan erfasst werden.

Das Laser-Ablationssystem besteht aus der Laserquelle, dem Strahlführungssystem, einer Digitalkamera zur Probenbeobachtung und dem präzise positionierbaren Probentisch mit Ablationszelle. In letzterer trifft der Laserstrahl auf die Probe. Das dabei freigesetzte Material wird mit Helium aus der Zelle gespült und ins Plasma überführt.

3.4.1 Probenaufbereitung

Für die Untersuchungen über Laser-Ablation wurden die Muscheln in Harz eingebettet. Hierzu wurde die jeweils rechte Schale in einem 20 ml Kunststoffbecher (Fa. Nunc) platziert und flüssiges zwei-Komponenten-Epoxyd-Harz (Fa. Buehler, EPO-THIN, Low Viscosity Epoxy Resin) hinzugegeben. Über Nacht wurde das Harz in einem Trockenschrank bei 60°C ausgehärtet.

Mit Hilfe einer Mikrotomsäge (Leica SP1600) wurden die Proben erst halbiert und anschließend wurden parallel zu der entstandenen Fläche weitere Dünnschnitte ($\sim 200\text{ }\mu\text{m}$) gemacht, welche mit Hilfe eines Wachses (Crystalbond 509 Amber, Aremco Products Inc.) auf einem Objektträger befestigt wurden.

3.4.2 Messparameter

Für die Messungen wurden ein AXIOM MC-ICP-MS (VG Elemental, Winsford, UK) und ein 193 nm Laser (New Wave UP193 solid state) am IFM-GEOMAR (Standort Ostufer) in Kiel verwendet.

Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefasst.

Tab. 3: Messparameter AXIOM MC-ICP-MS

Parameter	Einstellung
Kühlgas	14 l/min Ar
Hilfsgas	1,5 l/min Ar
Zerstäubergas	0,6 l/min Ar
Plasma-Leistung	1000 W
Integrationszeit pro Scan	2 s
Gemessene Isotope	^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca , ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr

Tab. 4: Messparameter UP193 solid state Laser-Ablation

Parameter	Einstellung
Transportgas	0,6 l/min He
Laserenergie	3 J/cm^2
Wiederholrate	10 Hz
Spotdurchmesser	$35\text{ }\mu\text{m}$
Abstand zw. den Spots	$100\text{ }\mu\text{m}$
Ablationsdauer	50 s
Ablationspause	120 s

Einige der Proben wurden außerdem in Zürich am Institut für anorganische Chemie an der ETH (Eidgenössische Technische Hochschule) an einem Quadrupol ICP-MS (Elan DRCII Perkin Elmer Sciex) gekoppelt mit einem 193 nm Eximer Laser (MicroLas Lambda Physics) gemessen. Hier wurde ein Spotdurchmesser von 60 μm und ein Abstand von 200 μm verwendet, wobei ein Spot aus Zürich immer direkt zwischen zwei Spots aus Kiel liegt. Die Zürich-Spots wurden immer nur in jede zweite „Lücke“ gesetzt. Ein Beispiel ist anhand der Probe 1a in Abbildung 11 gezeigt.

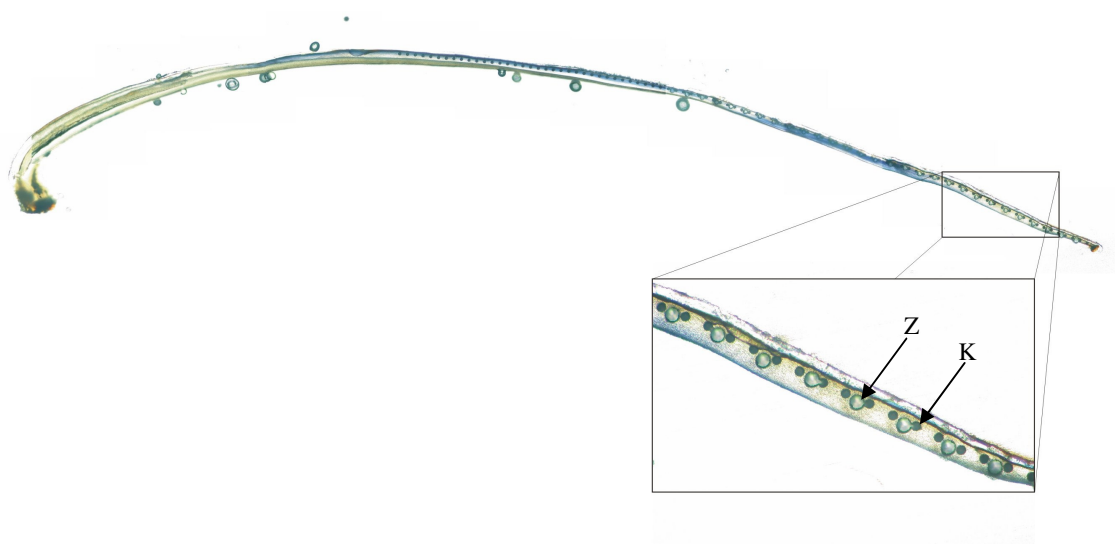


Abb. 11: Dünnschnitt der Probe 1a mit kleinen Vertiefungen durch Laserspots aus Kiel (K) und größeren aus Zürich (Z)

Die Messungen in Zürich wurden durchgeführt, um die Kieler Daten zu validieren und zu kalibrieren.

Ein Beispiel hierfür ist durch die Sr/Ca-Messungen der bereits oben gezeigten Probe 1a dargestellt (Abbildung 12). Es sind die unterschiedliche Spotgröße und der unterschiedliche Abstand zwischen den Spots zu berücksichtigen, wodurch bei den Messungen in Kiel und denen in Zürich Material von verschiedenen Stellen ablatiert wurde. So entstanden leichte Verschiebungen zwischen den Daten.

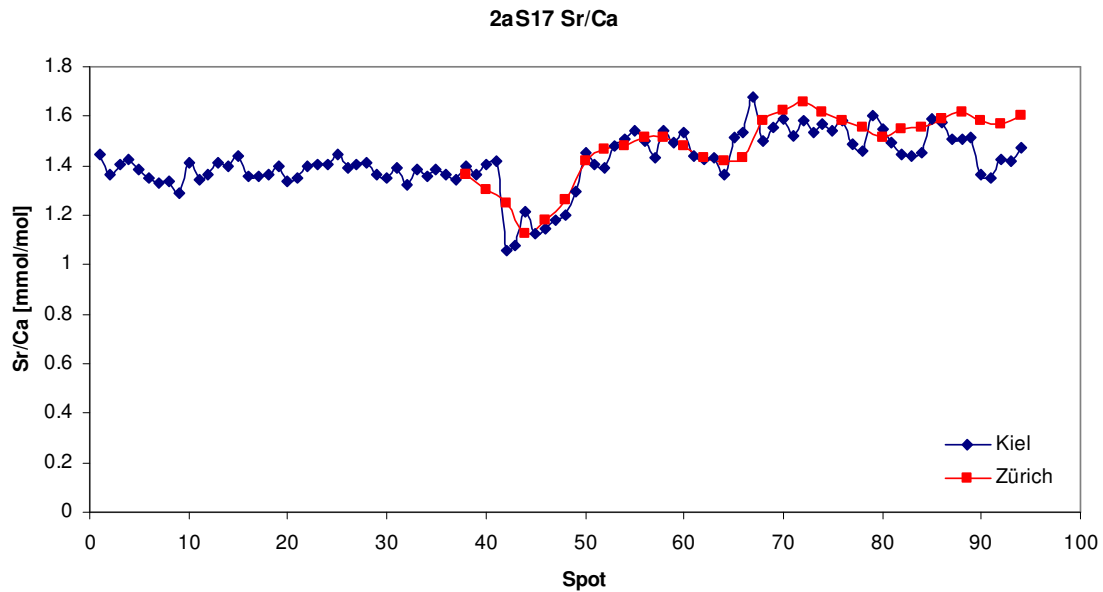


Abb. 12: Reproduzierbarkeit der LA-MC-ICP-MS-Messungen am Beispiel der Sr/Ca-Verteilung von Probe 1a

3.4.3 Datenerfassung und Auswertung

Charakteristisch für die Laser-Ablations-MC-ICP-MS ist die Erzeugung so genannter transienter (zeitlich variabler) Signale. Die Ursachen dafür liegen in der schwankenden Materialfreisetzung durch den Laser und in der abnehmenden Intensität mit zunehmender Spottiefe.

Das Massenspektrometer erfasst die Signale für die Elemente Kalzium, Magnesium und Strontium nacheinander, wobei sich alle Intensitätsschwankungen durch die Laserquelle direkt auf den Signalverlauf auswirken.

In Abbildung 13 ist ein Beispiel eines transienten Signalverlaufs dargestellt. Die Daten, die vor Beginn der Ablation erfasst werden, entsprechen der Baseline. Nach Ablationsbeginn steigen die Intensitäten für die Elemente schnell auf ihren Maximalwert an, wobei dieser Anstieg zeitlich versetzt für die einzelnen Elemente erfasst wird, um im weiteren Verlauf stetig abzunehmen.

Nach Ende der Ablation sinken die Werte nicht sofort abrupt zurück auf die Baseline, da restliches Material aus der Ablationskammer gespült wird.

Da nicht mehrere Elemente gleichzeitig gemessen werden können (während einer kontinuierlichen Ablation wird das Magnetfeld des MC-ICP-MS geregelt und es kann immer nur ein Element erfasst werden), müssen für die Auswertung fehlende Signale interpoliert werden.

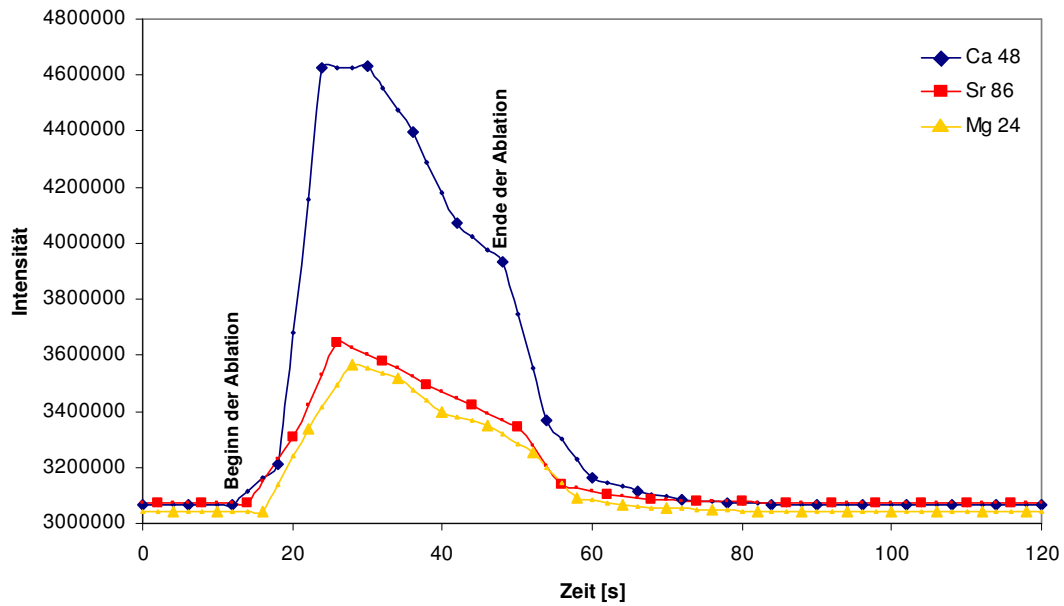


Abb. 13: Beispiel eines transienten Signalverlaufs

Statt gegen die Zeit werden die Isotope anschließend gegeneinander aufgetragen, wobei die Steigung dem Isotopenverhältnis entspricht (Beispiel in Abbildung 14). Über die Isotopenhäufigkeit kann daraus das Elementverhältnis berechnet werden.

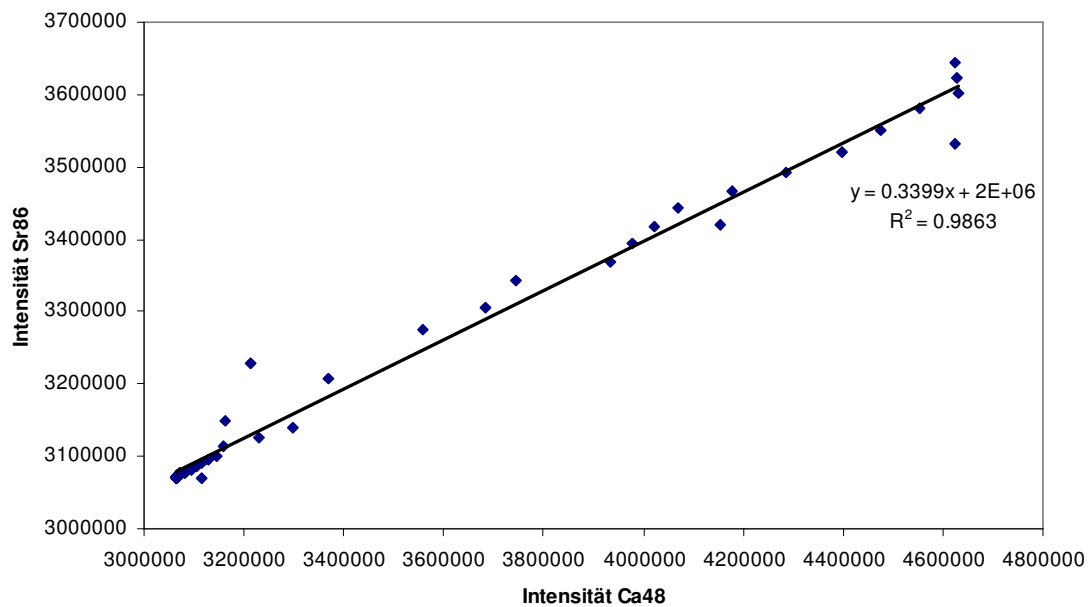


Abb. 14: Beispiel für die Auswertung eines transienten Signalverlaufs

3.5 Wachstumslinien

An den Muschelschalen sollten Wachstumsstreifen sichtbar gemacht werden, um den Elementverhältnissen eine Wachstumsrate, bei der sie entstanden sind zuordnen zu können. Dies geschah zum einen mit Hilfe des Anfärbens durch die Mutvei'sche Lösung nach SCHÖNE et al. 2005, sowie mit Rasterelektronenmikroskopie, die in der limnologischen Abteilung des zoologischen Instituts der Christian-Albrechts-Universität, Kiel durchgeführt wurde.

3.6 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Die Proben wurden mit einer JY 170 ULTRACE (Fa. Jobin Yvon) am IFM-GEOMAR (Standort Ostufer) in Kiel gemessen.

Die ICP-OES dient der Darstellung des Emissionsspektrums von chemischen Stoffen.

Im Plasma werden die in der Lösung enthaltenen Elemente atomisiert und zu Lichtemission angeregt. Das emittierte Licht wird bei der simultanen Analyse über einen Polychromator in elementspezifische Wellenlängen aufgespalten und die Lichtintensität mittels einer Reihe von fest installierten Photomultipliern detektiert. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, einzelne Wellenlängen im Emissionsspektrum mit einem sequentiell arbeitenden Monochromator hoher Auflösung zu erfassen. Die Lichtintensität ist proportional der Menge der im Plasma angeregten Atome eines Elements. Zur quantitativen Bestimmung des Elementgehalts einer Lösung wird das Gerät mit synthetischen Lösungen bekannten Gehalts kalibriert.

3.6.1 Probenaufbereitung

Die Karbonatproben wurden in 2,5 N HCl aufgenommen, die Wasserproben wurden nicht weiter vorbehandelt.

Für die Messungen an der ICP-OES wurde das Extrapallial-Fluid mit je 100 µl H₂O₂ und 100 µl konzentrierte HNO₃ versetzt und im geschlossenen Teflon-Becher bei 100°C für 30 Minuten auf die Heizplatte gestellt. Anschließend wurde die Probe unter Rotlicht vollständig eingedampft und in 1 ml hochreiner 2,5 N HCl wieder aufgenommen.

4 Ergebnisse

4.1 Thermionen-Massenspektrometer (TIMS)

Bei der Messung der Kalziumisotope lässt sich beobachten, dass bei allen Muschelproben der Aragonit isotopisch leichter ist als der Kalzit.

Sowohl das Fördewasser, als auch das extrapalliale Fluid (EPF) der Schwentinemuschel weisen Meerwasserkalziumisotopie auf. Das Wasser aus der Schwentine zeigte eine abweichende, leichtere Isotopie.

Da die Schale aber aus dem EPF gebildet wird und dieses in seiner Isotopie dem IAPSO entspricht, werden alle Proben auf diesen bezogen.

Beim Vergleich der Proben zeigt sich ein leichter Trend in der Isotopie sowohl der Kalzite als auch der Aragonite, in dem bei den Proben aus der Förde die schwerste Isotopie und somit die geringste Fraktionierung vorliegt.

Wird die Muschelprobe aus der Schwentine auf das Umgebungswasser (Schwentinewasser vom 16.06.06) bezogen, so liegt eine schwerere Isotopie vor, als bei den Proben, die auf IAPSO normiert wurden. Eine Zusammenfassung der Daten ist in Tabelle 5 und eine entsprechende graphische Darstellung in Abbildung 15 gegeben.

Tab. 5: Daten der TIMS-Messungen

	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ (IAPSO) [‰]	2sem [‰]	Anzahl der Messungen	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ (Wasser) [‰]
<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	-1.33	0.10	15	-1.01
<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	-1.09	0.08	15	-0.75
<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	-1.16	0.08	15	
<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	-0.85	0.06	13	
<i>M. edulis</i> Nordsee Aragonit	-1.25	0.15	4	
<i>M. edulis</i> Nordsee Kalzit	-1.10	0.11	4	
Wasser Schwentine	-0.32	0.06	8	
Wasser Förde	-0.02	0.10	8	
Wasser Nordsee	0.01	0.05	2	
Extrapallial-Fluid	-0.01	0.07	(vers. Individuen) 3	

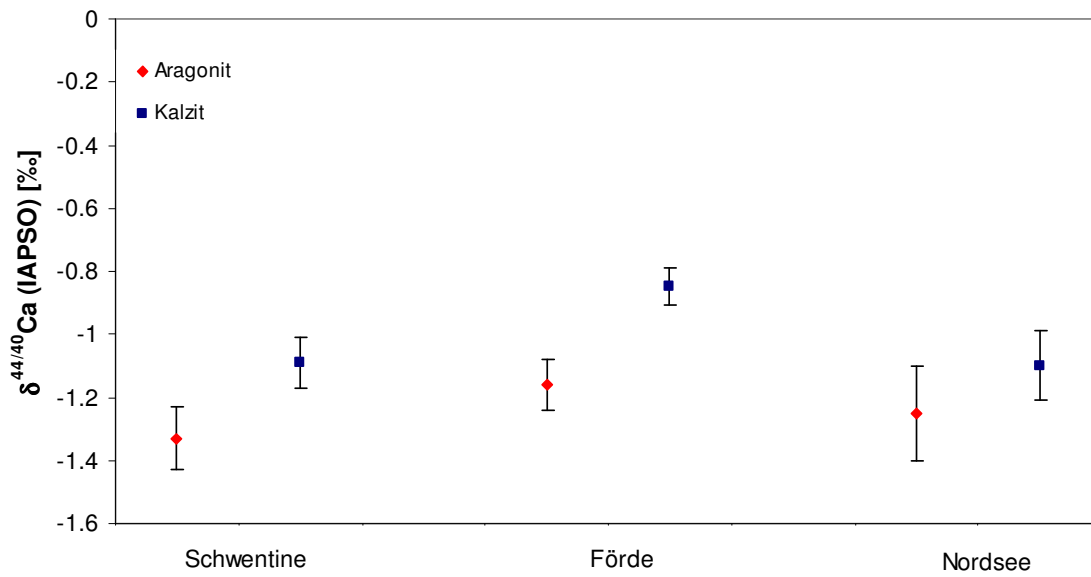


Abb. 15: Kalziumisotopie der Kalzite und Aragonite von Muscheln aus verschiedenen Gewässern (Messfehler angegeben als 2 sem)

Die unterschiedlichen Werte von Schwentinewasser und EPF zeigen, dass bei der Beprobung keine Kontamination des EPF mit dem Umgebungswasser stattgefunden haben kann.

Zu beachten ist allerdings, dass es sich bei dem hier gemessenen EPF vermutlich um das innere handelt, aus welchem der Aragonit gebildet wird.

4.2 Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry und Laser-Ablation (LA-MC-ICP-MS)

Die Messungen der Elementverhältnisse im Kalzit zeigen sowohl im Sr/Ca-Verhältnis, als auch im Mg/Ca-Verhältnis eine Veränderung mit dem Beginn der Hälderung (Bereich zwischen Spot 40 und Spot 50). Dabei ist eine deutliche Abnahme nach Hälderungsbeginn besonders im Magnesiumgehalt zu beobachten. Dies ist exemplarisch in Abbildung 16 und 17 für die Probe 1a dargestellt, lässt sich aber auch in den Abbildungen 20-23 im Vergleich mehrerer Proben beobachten. In allen folgenden Abbildungen sind die Laserspots so aufgetragen, dass sie von links nach rechts ihrer Lage auf der Schale vom Wirbel in Richtung Rand entsprechen. Der vordere Bereich, der in Richtung Wirbel liegt, ist der Bereich, in dem die Muschel sich noch im Freiland befunden hat, der hintere ist der Teil der Schale, der während der Hälderung gewachsen ist. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen liegt für alle Proben bei Spot 50.

Die in diesen Abbildungen gezeigten Laserspots liegen alle 100 μm auseinander.

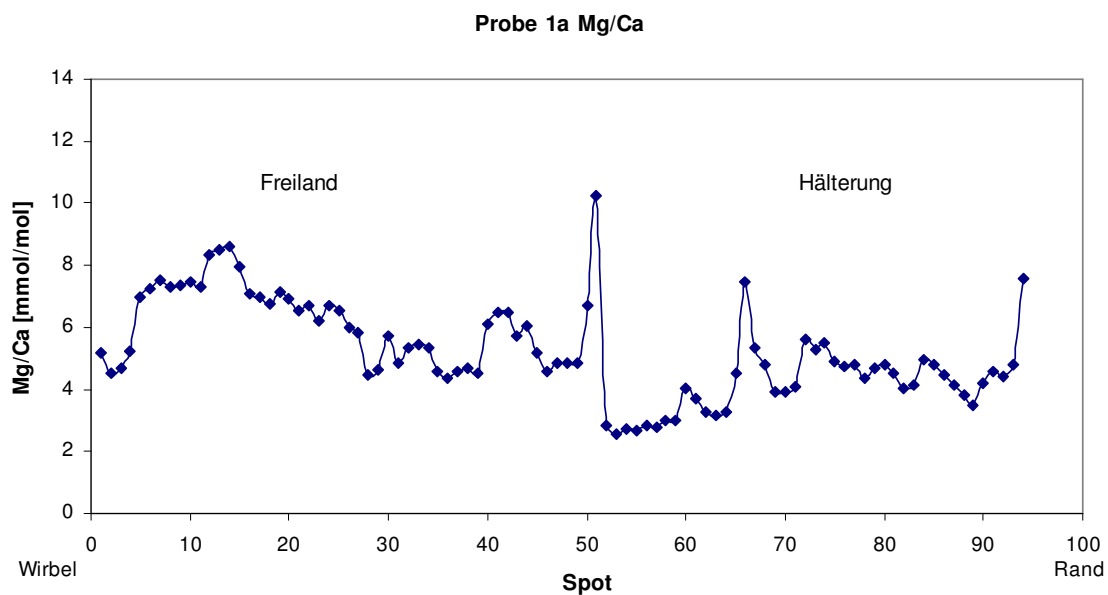


Abb. 16: Beispiel für die Mg/Ca-Verteilung im Kalzit anhand der Probe 1a

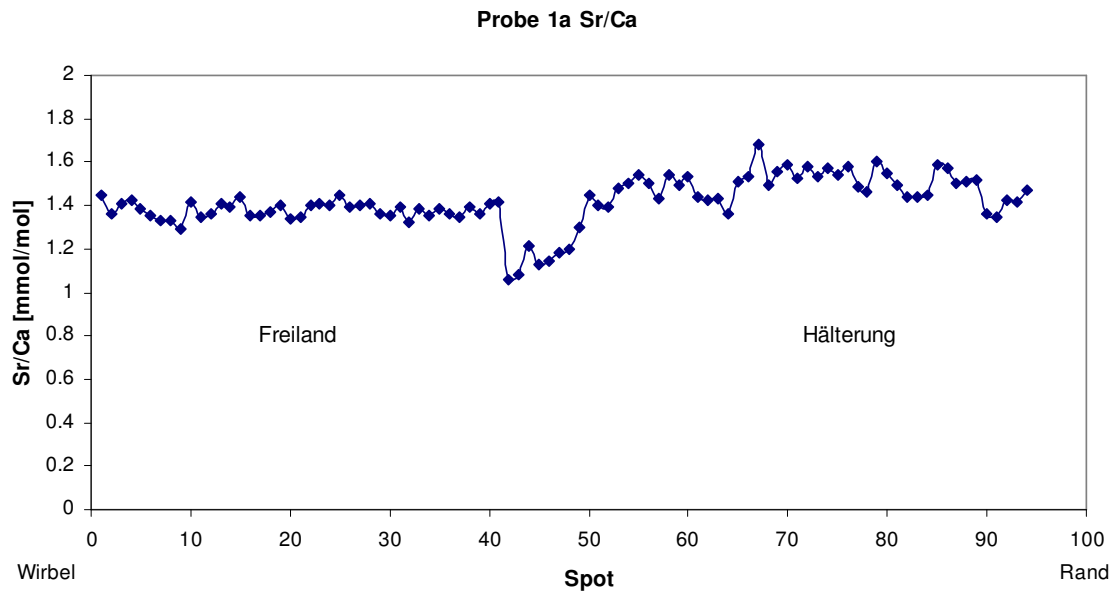


Abb. 17: Beispiel für die Sr/Ca-Verteilung im Kalzit anhand der Probe 1a

Bei der Probe 3a zeigt sich ein deutlicher kurzfristiger Abfall im Sr/Ca-Verhältnis, der im Mg/Ca-Verhältnis von einem entsprechenden Anstieg begleitet wird, wobei in beiden Verhältnissen sowohl vor, als auch nach diesem Ereignis ein verhältnismäßig konstanter Verlauf zu sehen ist (Abbildung 18 und 19). Diese Veränderungen liegen im Bereich von Spot 20 und somit deutlich anders, als die bei den anderen Proben, bei denen diese Art von Veränderung im Bereich des Hälterungsbeginns liegen (Spot 40-50). Weiterhin fielen diese Veränderungen in den anderen Proben nicht so stark aus.

Eine Erklärung wäre eine Beschädigung der Schale, die durch amorphen Kalzit repariert wurde. Dafür spricht auch der deutliche Anstieg im Magnesium, da es sich bei amorphem Kalzit typischerweise um Hochmagnesiumkalzit handelt (BENTOV and EREZ 2005).

Aufgrund dieser Beobachtung wird die Probe in den weiteren Ergebnissen nicht betrachtet. Ähnliches gilt auch für die Probe 4a.

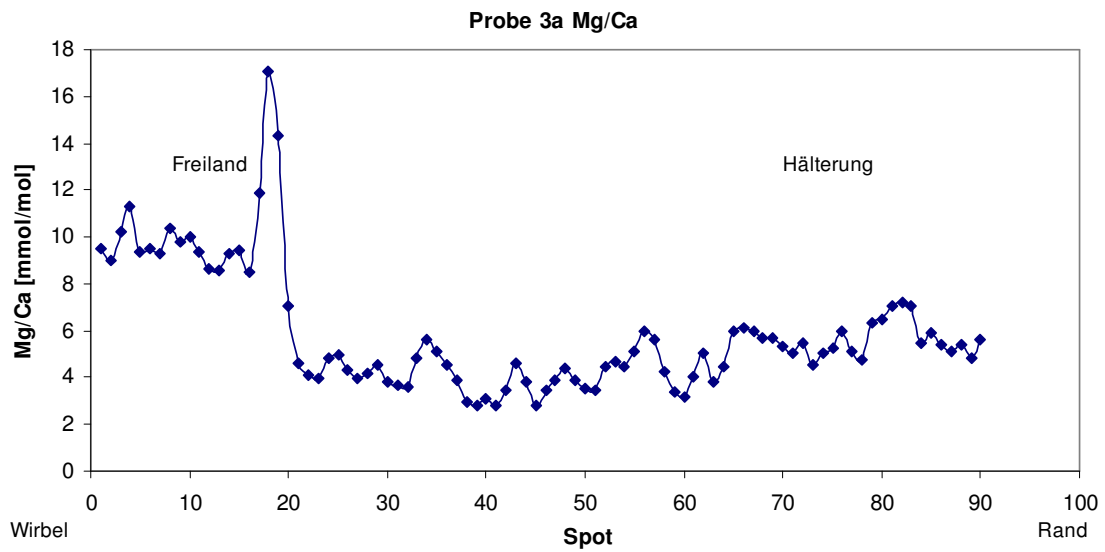


Abb. 18: Mg/Ca-Verteilung in der Probe 3a

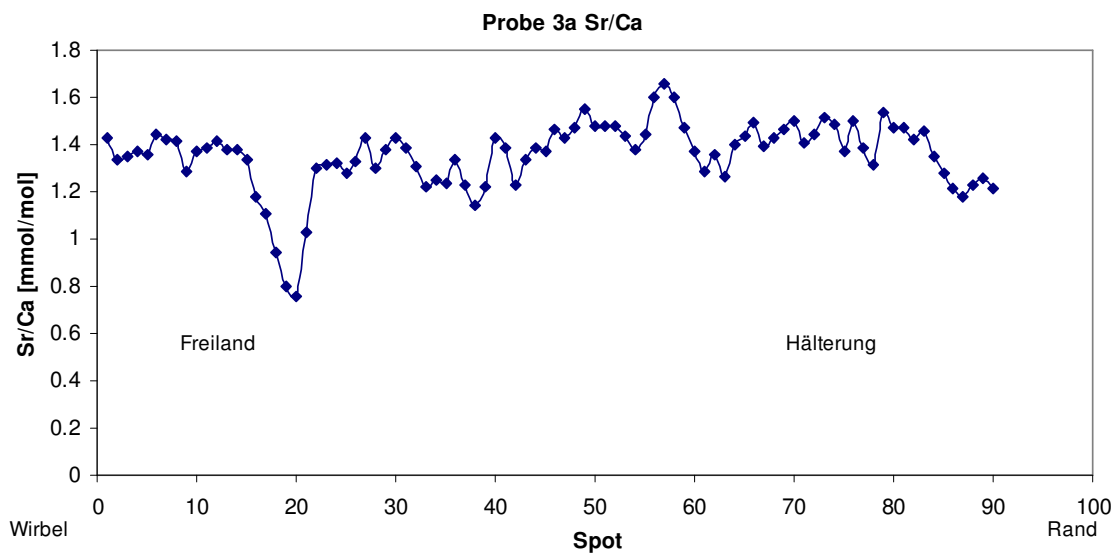


Abb. 19: Sr/Ca-Verteilung in der Probe 3a

Für einige Muscheln wurden sowohl der Bereich vor, als auch der Bereich während der Hälterung beprobt. In den Abbildungen 20-23 sind vergleichend diese Bereiche der verschiedenen Proben und die verschiedenen Elemente dargestellt. Hierbei wurde jeweils der Bereich zu- meist zwischen Spot 40 und Spot 50 vernachlässigt, da in diesem die Hälterung begonnen hat. Auch in den vorherigen Untersuchungen mit diesen Muscheln wurde der Versuch erst nach einer Eingewöhnungsphase, in der die Salinitäten langsam angepasst wurden, begonnen (KOSSAK 2006).

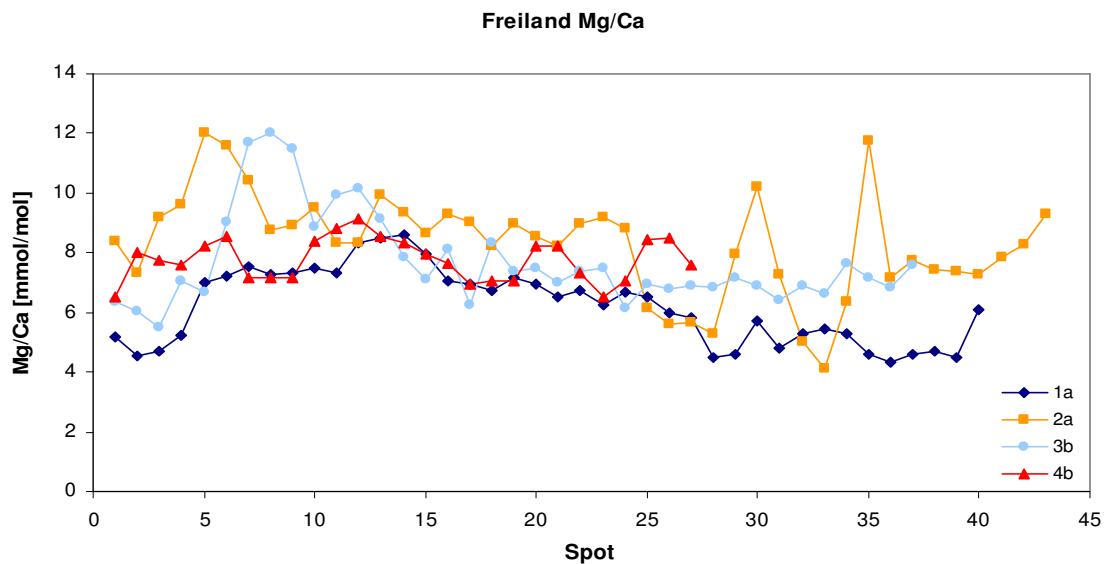


Abb. 20: Vergleich des Mg/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter gleichen Bedingungen im Freiland

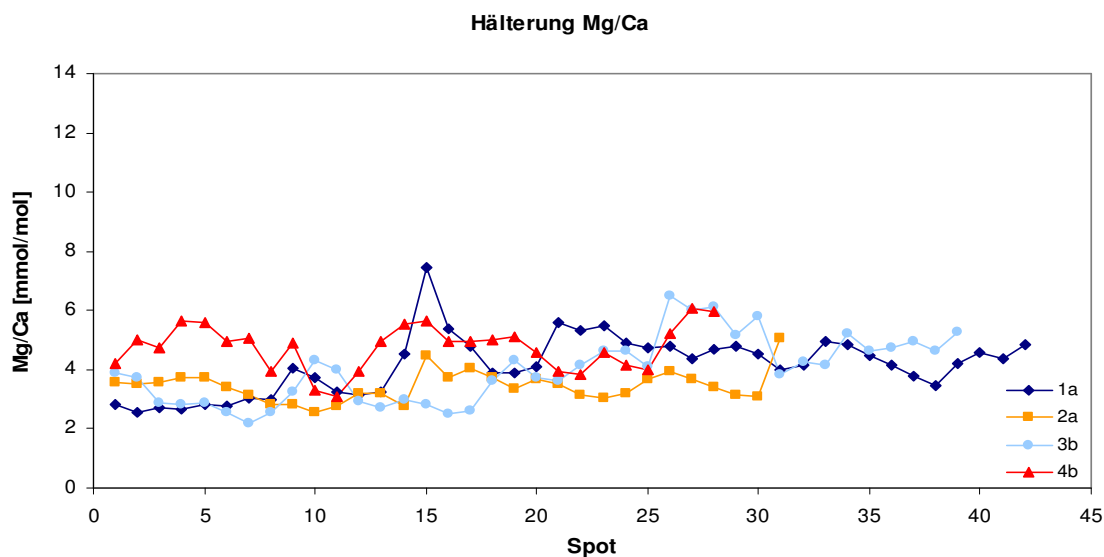


Abb. 21: Vergleich des Mg/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter verschiedenen Salinitäten in der Hälterung

Wie bereits oben erwähnt ist auch in der vergleichenden Darstellung mehrerer Proben (Abbildungen 20-23) eine Abnahme sowohl im Sr/Ca-Verhältnis, als auch im Mg/Ca-Verhältnis nach Hälterungsbeginn zu sehen (vgl. auch Abb. 31).

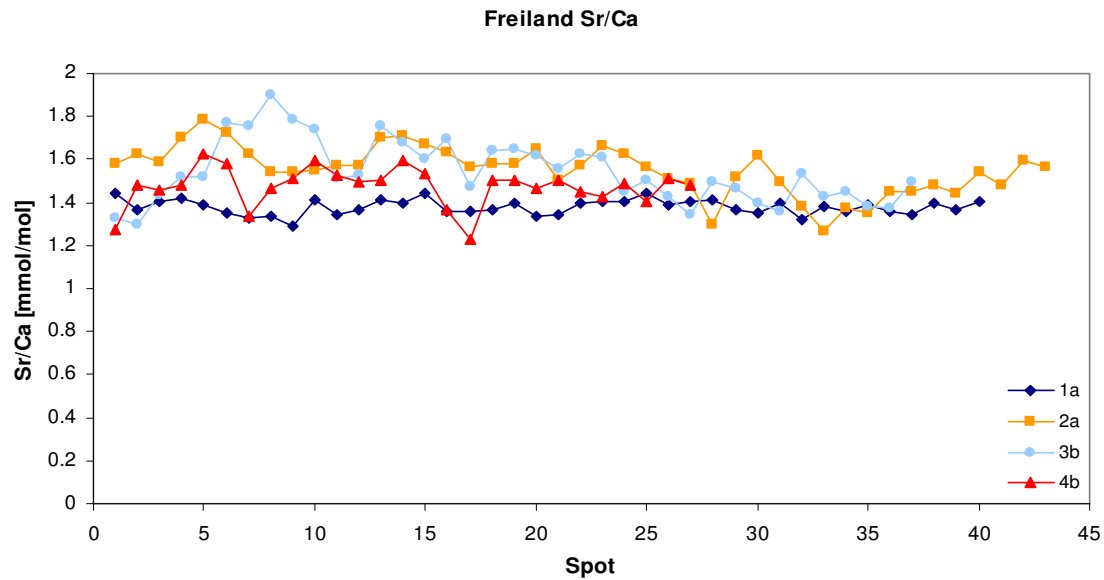


Abb. 22: Vergleich des Sr/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter gleichen Bedingungen im Freiland

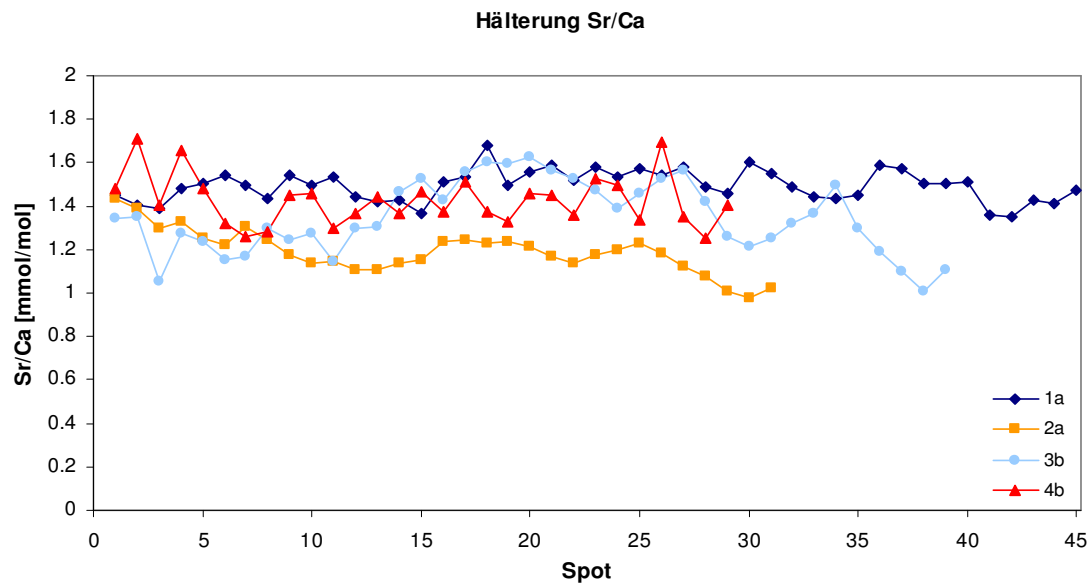


Abb. 23: Vergleich des Sr/Ca-Verhältnisses von vier Proben unter verschiedenen Salinitäten in der Hälterung

4.3 Wachstumslinien

Für die Darstellung der Wachstumslinien ist hier nur ein Beispiel aus den REM-Aufnahmen dargestellt (Abbildung 24), weil bei den REM-Aufnahmen der meisten Proben keine eindeutigen Wachstumslinien zu erkennen waren.

Die Anfärbungen mit der Mutvei'schen Lösung ergaben keine auswertbaren Ergebnisse.

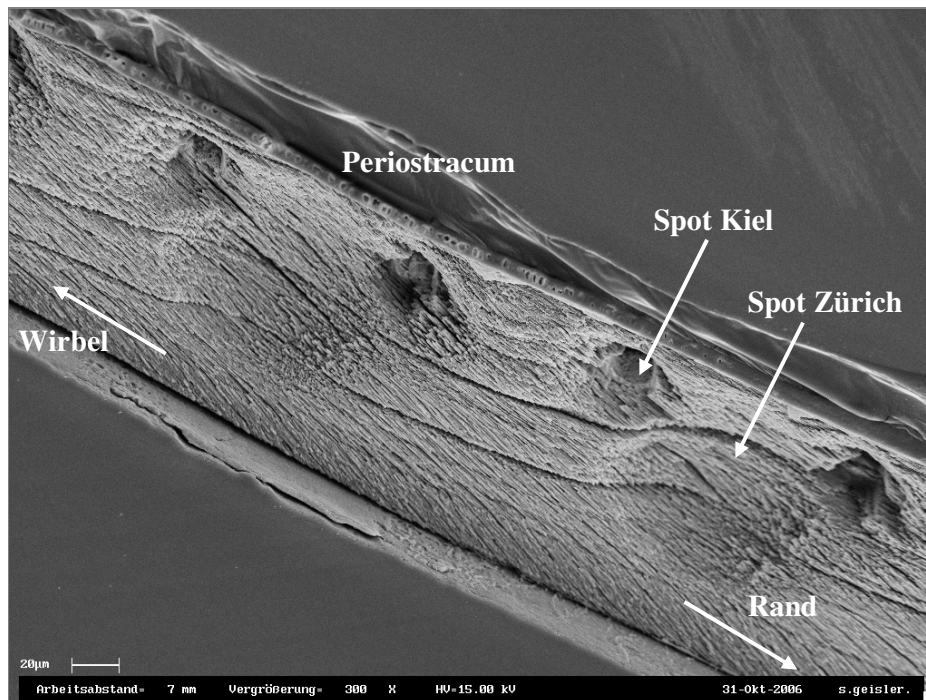


Abb. 24: REM-Aufnahme aus dem Kalzit der Probe 1a mit kleinen Vertiefungen durch Laserspots aus Kiel und größeren aus Zürich

Ansatzweise zu sehen sind hier sowohl einige der kleineren Laserspots aus Kiel, als auch zwei der im Durchmesser größeren aus Zürich. Durch das Polieren und das Anätzen der Proben wurde Material abgetragen, was dazu führte, dass die Laserspots an Tiefe verloren haben. Die deutlich zu sehenden Linien sind Wachstumslinien. Sie sind aber nur an wenigen Stellen und auch nur bei zwei Proben sichtbar.

4.4 Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Die Messungen der Elementverhältnisse in der Kalzitlage der Schalen der Muscheln aus dem Freiland ergaben deutlich niedrigere Werte, als die in den entsprechenden Wasserproben und Fluiden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 6 gegeben.

Tab. 6: Ergebnisse der Messungen der Kalzite und der Fluide/Wasserproben mit ICP-OES

Fluide/Wasserproben	Mg/Ca		Sr/Ca	
	[mmol/mol]	2sd	[mmol/mol]	2sd
Fluid I 28.08.06	4465	141	7.59	0.25
Fluid II 28.08.06	4935	75	7.79	0.06
Wasser Schwentine 28.08.06	3485	22	6.22	0.02
Wasser Schwentine 16.06.06	2929	25	5.45	0.05
Wasser Förde 16.06.06	4353	34	7.46	0.08
Wasser Nordsee 11.08.06	4884	22	8.67	0.04
IAPSO	5077	23	8.45	0,02
Kalzite	Mg/Ca		Sr/Ca	
	[mmol/mol]	2sd	[mmol/mol]	2sd
<i>M. edulis</i> I Schwentine 28.08.06	9.96	1.10	1.55	0.02
<i>M. edulis</i> II Schwentine 28.08.06	12.05	0.08	1.55	0.01
<i>M. edulis</i> Schwentine 16.06.06	7.39	0.27	1.64	0.01
<i>M. edulis</i> Förde 16.06.06	6.28	0.09	1.51	0.04
<i>M. edulis</i> Nordsee 11.08.06	4.42	0.05	1.23	0.01

Beim Vergleich der Kalzite der Schwentinemuscheln (Abbildung 25) zeigt sich im Sr/Ca-Verhältnis eine geringere Variation, als im Mg/Ca-Verhältnis. Insgesamt zeigt sich ein Trend, in dem das Sr/Ca-Verhältnis mit zunehmender Salinität abnimmt. Dieser Trend besteht auch im Mg/Ca-Verhältnis.

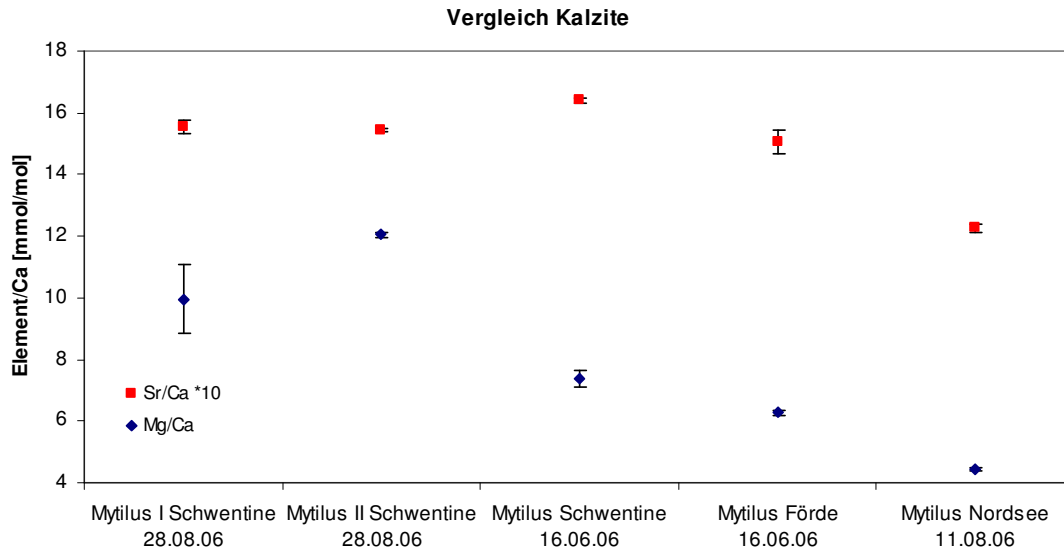


Abb. 25: Elementverhältnisse (Sr/Ca; Mg/Ca) in den Kalziten von *M. edulis* aus verschiedenen Habitaten (Messfehler angegeben als 2sd)

Bei den Proben vom 16.06.2006 sind die Werte in den entsprechenden Wässern invers zu denen in den Kalziten, nehmen also mit zunehmender Salinität zu. Die beiden gemessenen extrapallialen Fluide zeigen besonders im Magnesiumgehalt den gleichen Trend wie die entsprechenden Kalzite (Abbildung 26). Wie schon bei den Kalziumisotopen entsprechen auch hier die Werte der extrapallialen Fluide dem Förde- bzw. dem Nordseewasser und nicht denen des Schwentinewassers, aus dem die Muscheln stammen.

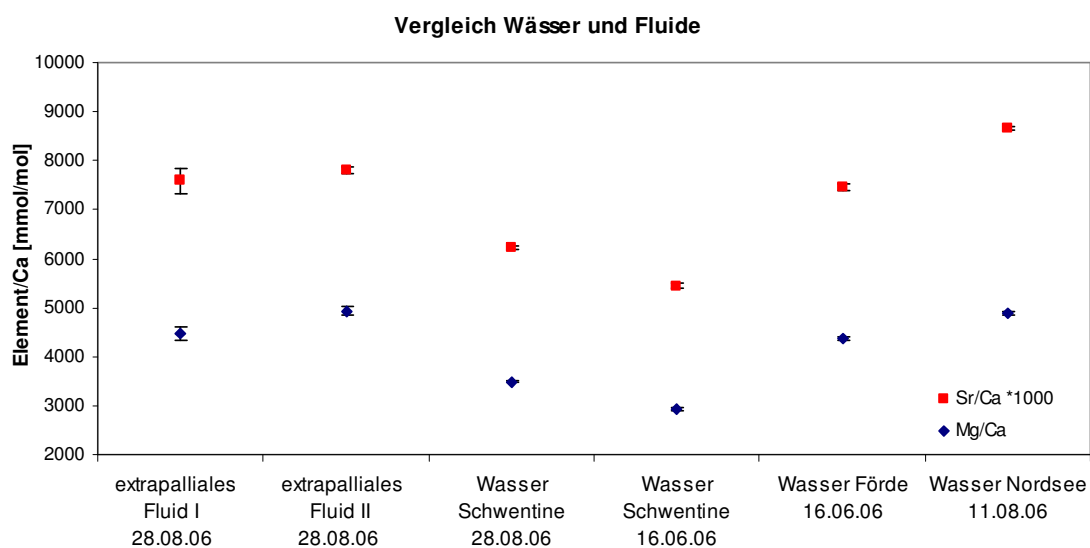


Abb. 26: Elementverhältnisse (Sr/Ca; Mg/Ca) in verschiedenen Habitaten und dem EPF von *M. edulis* (Messfehler angegeben als 2sd)

5 Diskussion

5.1 Vergleich der Kalziumisotopie im Kalzit und im Aragonit

Die Ergebnisse der Kalziumisotopenmessungen zeigen einen systematischen Offset („Abstand“) im $\delta^{44/40}\text{Ca}$ zwischen Kalzit und Aragonit. Dieser liegt zwischen 0,15 ‰ und 0,31 ‰. Dabei zeigen bei allen Proben die Aragonite eine leichtere Isotopie und somit eine größere Fraktionierung, als die Kalzite. Dieser Offset wurde bereits für unterschiedliche Organismen beschrieben. Besonders in anorganisch ausgefälltem Material zeigte sich dabei ein deutlicher Offset (~0,9 ‰), wofür es mehrere Erklärungsversuche gibt. Er könnte durch die unterschiedlichen Koordinationszahlen und Bindungsenergien von Kalzium in Kalzit- bzw. Aragonitkristallen entstehen oder durch das unterschiedliche Reaktionsverhalten des Kalziums an der Grenzfläche zwischen flüssig (hier EPF) und fest (hier Muschelschale) (GUSSONE et al. 2005). In diesem Fall wäre der Grad der Fraktionierung rein mineralogisch bedingt.

Außerdem werden Aragonit und Kalzit aus verschiedenen extrapallialen Fluiden gebildet, die ihrerseits eine unterschiedliche Proteinzusammensetzung haben (KOBAYASHI 1964a). Ein großer Teil des Kalziums liegt im EPF gebunden an andere Moleküle (z. B. Kohlenhydrate) vor (~85 %), was zu der Annahme führt, dass die Biomineralisation auch durch die Komplexbildung des Kalziums beeinflusst wird (MISOGIANES and CHASTEEN 1979). Dies könnte ebenfalls die beobachtete Kalziumisotopenfraktionierung beeinflussen.

Einen weiteren großen Einfluss darauf, welches Polymorph des Kalziumkarbonats gebildet wird, haben die Kristallisationskeime, die wiederum von der organischen Matrix (Periostracum) bestimmt werden (WATABE and WILBUR 1960, WHEELER and SIKES 1984).

Diese Beobachtungen machen den biologischen Einfluss auf die Bildung der Schale deutlich. Bereits verschiedene Autoren (BÖHM et al. 2006, GUSSONE et al. 2006) haben diesen biologischen Effekt auf die Schalen verschiedener mariner Organismen beobachtet. So zeigten z. B. BÖHM et al. 2006, dass die Kalziumisotopie im Aragonit verschiedener Korallen deutlich von der des anorganischen Aragonits abweicht. Auch für Kalzit wurde ähnliches beobachtet (GUSSONE et al. 2003, 2006).

5.2 Temperatur

Bei vielen kalzifizierenden Organismen wie Foraminiferen, korallinen Schwämmen und Korallen dient die Kalziumisotopie als Paläothermometer (GUSSONE 2003, BÖHM 2006). Bei der Erstellung entsprechender Kalibrationen ist es notwendig die Bildung des Minerals bestimmten Temperaturen zuordnen zu können. Deshalb ist eine Aussage über die Eignung der Kalziumisotopie als Temperaturproxy in den Schalen der Miesmuschel hier nicht möglich. Der Beprobungsbereich war sehr groß und vermischte somit Material über einen längeren Lebensabschnitt der Muschel, welches bei unterschiedlichen Temperaturen gebildet wurde. Somit kann es sein, dass die hier gezeigten Werte beispielsweise nur den Sommer oder aber auch einen Jahreswechsel darstellen. Weiterhin hatten die untersuchten Muscheln aus den verschiedenen Habitaten zwar in etwa die gleiche Größe, was aber nicht auch gleiches Alter bedeutet, da z. B. einige Individuen während des Winters für einige Zeit ihr Wachstum vollständig einstellen, während andere unterschiedlich schnell weiterwachsen (BAYNE et al. 1976, MCGRORTY 1997)

Es ist in zukünftigen Untersuchungen notwendig, die Proben regelmäßig zu vermessen, um eine bestimmte Stelle auf der Schale einer bestimmten Temperatur zuordnen zu können. Es gibt bereits Arbeiten, die sich die Temperaturkalibrierung für Kalziumisotope in Muschelschalen zum Ziel gesetzt haben (HIPPLER 2006).

Hinzu kommt, dass diese Muscheln aus unkontrollierten Bedingungen aus dem Freiland stammen und dementsprechend ein eventueller Temperatureffekt auch durch andere Faktoren wie Salinität, Futterangebot und daraus resultierende Wachstumsraten überdeckt sein kann.

Die Untersuchung einzelner Faktoren, indem alle anderen Parameter konstant gehalten werden ist für das Verständnis der Biomineralisation ebenso von Bedeutung, wie die Interaktion zwischen verschiedenen Faktoren und ihr Einfluss aufeinander.

Für alle hier gezeigten Isotopendaten (der Freilandmuscheln) ist weiterhin zu beachten, dass zwar die notwendigen Reproduktionsmessungen gemacht wurden, aber keine biologischen Replikate gemessen wurden. Somit können die möglichen äußeren Einflüsse auch durch die Individualität einzelner Muscheln unterschiedliche Auswirkungen haben.

Auch anhand der Ergebnisse für die Elementverhältnisse lässt sich keine eindeutige Aussage über die Eignung dieser als Temperaturproxy machen. Die an dem LA-MC-ICP-MS gemessenen Muschelproben stammen aus einer Hälterung, in der alle Individuen der gleichen Tem-

peratur ausgesetzt waren. Während des Hälterungszeitraums gab es zwar Änderungen in der Temperatur, welche sich aber in den Daten der Elementverhältnisse nicht widerspiegelte. Dies lässt die Annahme zu, dass es andere Parameter gibt, die einen stärkeren Einfluss auf den Einbau von Elementen in die Schale haben. Ein solcher Parameter könnte z. B. die Salinität sein, über die bereits berichtet wurde, dass sie den größten Einfluss auf die Organismen hat (KAUTSKY 1982a).

5.3 Salinität

Die Ergebnisse der LA-MC-ICP-MS zeigen im Bereich des Freilandes einige Unterschiede zwischen den Individuen. Da diese Individuen alle den gleichen Umweltbedingungen ausgesetzt waren, müssen diese Variationen eine andere Ursache haben. Diese könnte in Unterschieden bei der Schalenbildung zwischen einzelnen Individuen liegen.

Um die Auswirkung der Genetik auf den Aufbau der Schale deutlich zu machen, wurde von jeder Probe der Mittelwert für den Bereich vor der Hälterung und den Bereich während der Hälterung gebildet und entsprechend ihrer Salinität aufgetragen (Abbildungen 27 und 28). Es muss berücksichtigt werden, dass die Proben im Freiland alle bei gleicher Salinität gelebt haben und nur entsprechend ihrer späteren Hälterung den unterschiedlichen Salinitäten zugeordnet sind.

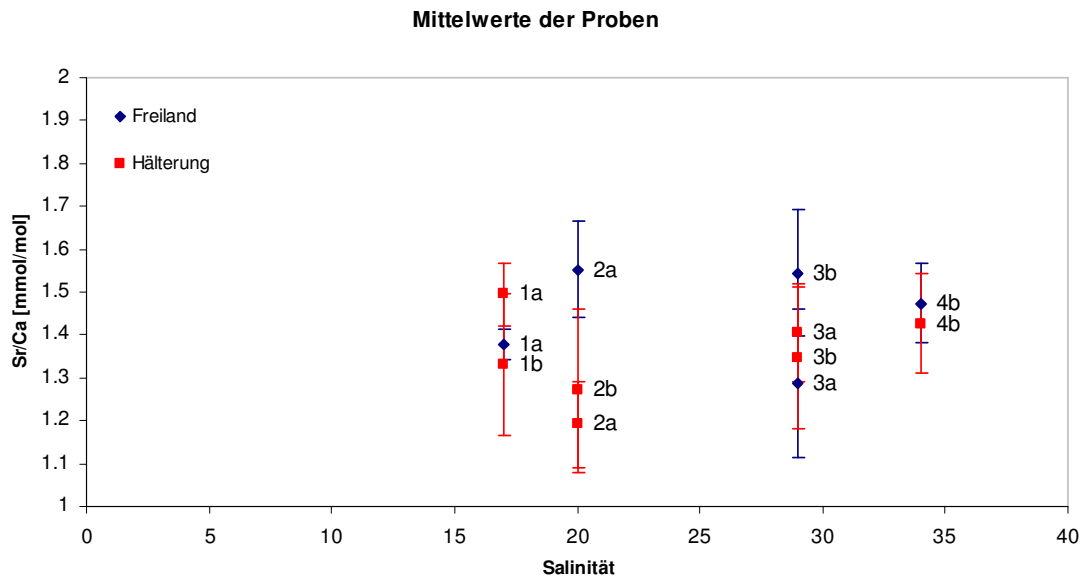


Abb. 27: Vergleich der Mittelwerte des Sr/Ca-Verhältnisses im Kalzit vor und während der Hälterung (die hier angegebenen Fehler entsprechen dem Variabilitätskoeffizienten über den gesamten Messbereich)

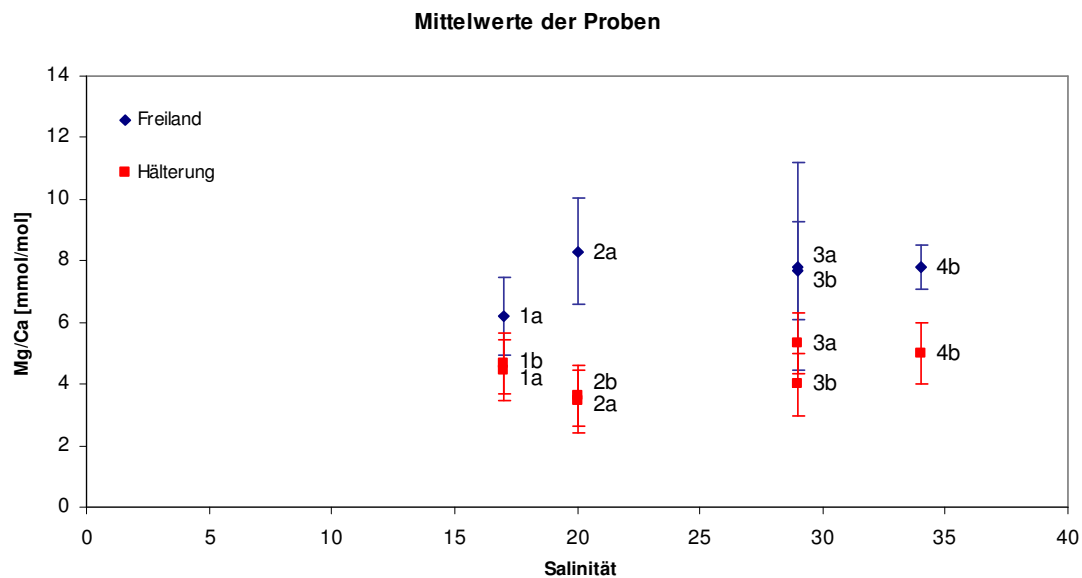


Abb. 28: Vergleich der Mittelwerte des Mg/Ca im Kalzit vor und während der Hälterung (die hier angegebenen Fehler entsprechen dem Variabilitätskoeffizienten über den gesamten Messbereich)

Für alle Mittelwerte aus dem Freiland ergab sich eine relative Standardabweichung von 12 % für das Sr/Ca-Verhältnis und von 5 % für das Mg/Ca-Verhältnis und für die Mittelwerte im Bereich der Hälterung eine von 15 % und 9 %. Dabei wird davon ausgegangen, dass es sich

bei der Variabilität im Freiland um einen genetischen Effekt handelt, während in der Hälterung der genetische Effekt und die zwischen den Individuen unterschiedlichen Hälterungsbedingungen (hier verschiedene Salinitäten) für diese verantwortlich sind. Daraus erklärt sich die für den Hälterungsbereich höhere Standardabweichung. Da die beiden Werte für Magnesium und die beiden für Strontium sich jeweils in der gleichen Größenordnung befinden, macht dies die Schwierigkeit deutlich neben den starken individuellen Schwankungen den Einfluss eines bestimmten Umweltfaktors zu separieren.

Um diese individuellen Schwankungen möglichst auszugleichen, wurden die Mittelwerte aller Probenbereiche aus dem Freiland gemittelt.

Die individuellen Mittelwerte aus dem Hälterungsbereich wurden um die Differenz zwischen dem neuen, allgemeinen Mittelwert (aller Proben aus dem Freiland) und dem jeweiligen einzelnen Mittelwert (aus dem Freiland) korrigiert (Abbildungen 29 und 30). Dies geschah um Unterschiede zwischen einzelnen Individuen (z. B. durch Genetik und Physiologie verursacht) auszugleichen, die zu Variationen im Einbau von Elementen in die Schale führen könnten. Da nicht alle Muscheln über beide Bereiche beprobt wurden, kann nicht zu jedem Mittelwert des Hälterungsbereichs auch einer des Freilandbereichs dargestellt werden. Die Proben, bei denen nur der Hälterungsbereich analytisch aufgelöst wurde, werden in den späteren Abbildungen nicht weiter dargestellt.

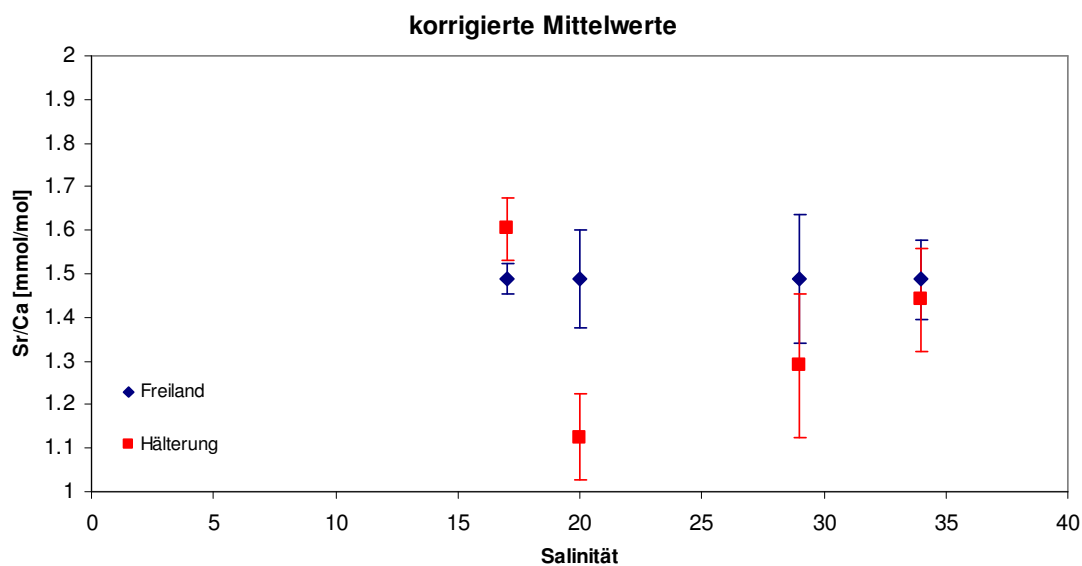


Abb. 29: Korrektur der Sr/Ca-Verhältnisse um den genetischen Effekt (die hier angegebenen Fehler entsprechen dem Variabilitätskoeffizienten über den gesamten Messbereich)

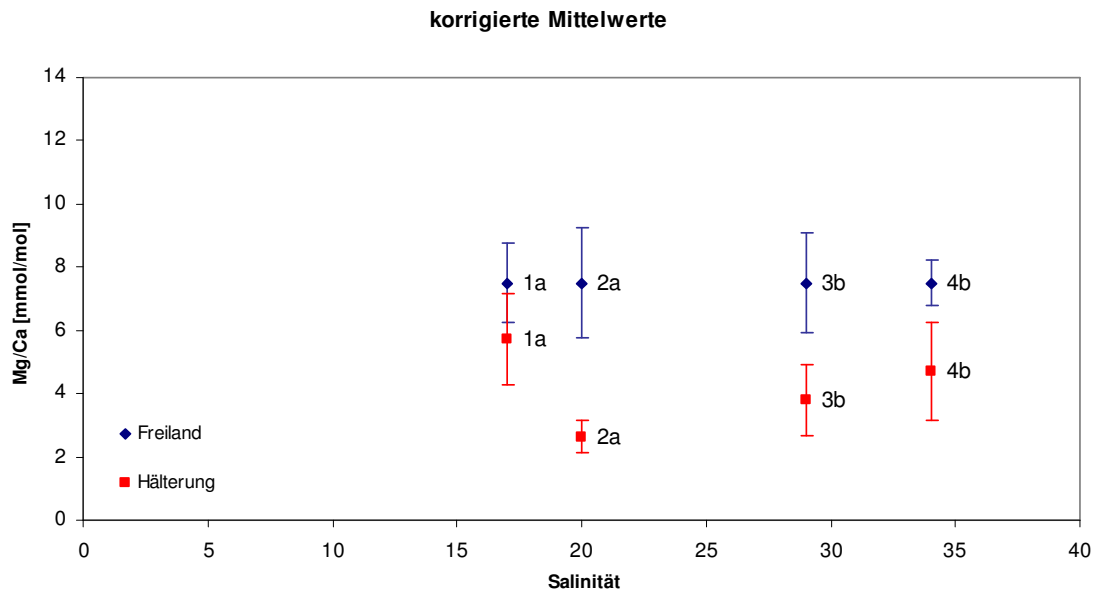


Abb. 30: Korrektur der Mg/Ca-Verhältnisse um den genetischen Effekt (die hier angegebenen Fehler entsprechen dem Variabilitätskoeffizienten über den gesamten Messbereich)

Nach der Korrektur lässt sich ein Trend beobachten, in dem sowohl der Strontium-, als auch der Magnesiumgehalt bei einer Salinität von 20 PSU den geringsten Wert aufweist und mit zunehmender, sowie mit abnehmender Salinität ansteigt. Der Gehalt beider Elemente liegt bei einer Salinität von 17 PSU am höchsten (Abbildung 31). Da in dem vorher beschriebenen Schritt die Auswirkung der Individualität ausgeglichen wurde, ist dieser Trend auf die unterschiedlichen Hälterungsbedingungen zurückzuführen.

In den Hälterungsaquarien der hier verwendeten Muscheln waren alle Bedingungen außer der Salinität identisch. Dementsprechend handelt es sich bei dem hier zu beobachtendem Trend vermutlich um einen Salinitätseffekt.

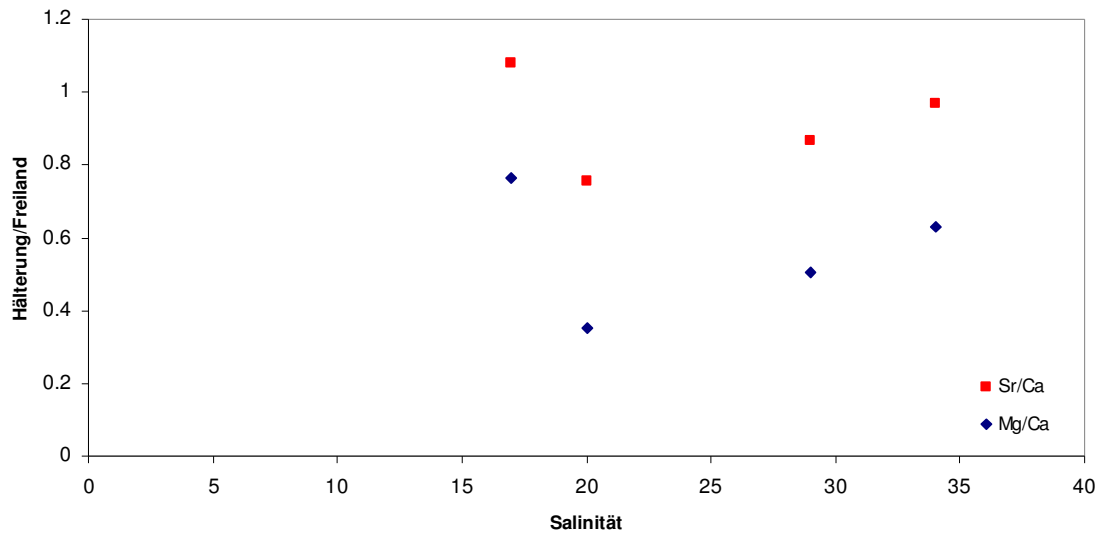


Abb. 31: Elementverhältnisse im Kalzit während der Hälterung bei verschiedenen Salinitäten relativ zu denen im Freiland

In den Versuchen, die dieser Arbeit vorausgingen und aus deren Hälterung (hier Muscheln mit doppelter Futtermenge und T1) auch die hier untersuchten Muscheln stammen, zeigte sich für *Mytilus edulis* eine Wachstumsrate, die der Salinität mit einem Optimum bei ca. 20 PSU folgt. Bei niedrigerer oder höherer Salinität ist eine geringere Wachstumsrate zu beobachten (KOSSAK 2006). Ähnliche Effekte beobachtete auch ALMADA-VILLELA (1984).

Betrachtet man diese Salinitätsabhängigkeit der Wachstumsrate in Zusammenhang mit den Elementverhältnissen bei den verschiedenen Hälterungssalinitäten, so zeigt sich bei maximalem Wachstum der geringste Wert sowohl im Strontium-, als auch im Magnesiumgehalt.

Dies wurde auch für den Strontiumeinbau in den Aragonit von Korallen beobachtet, welcher invers zum Wachstum ist (FERRIER-PAGES et al. 2002).

Daraus lässt sich schließen, dass ein geringer Gehalt an dem kalzitinhibierenden Magnesium eine schnelle Kalzifizierung ermöglicht. Dieser geringe Gehalt an Magnesium könnte zustande kommen, indem die Muschel bei ihrem Salinitätsoptimum die höchste Metabolismusaktivität aufweist. Somit wäre sie in der Lage besonders in diesem Salinitätsbereich viel Magnesium aktiv aus ihrer Schale fernzuhalten. Dass Salinität den vermutlich stärksten Einfluss auf die Wachstumsrate hat, wurde bereits durch verschiedene Autoren beobachtet (KAUTSKY 1982a, KOSSAK 2006).

Die Daten der ICP-OES zeigen diesen Trend in den Elementverhältnissen nicht. Dies weist daraufhin, dass im Freiland andere Faktoren (z. B. Temperatur, Futter) den reinen Salinitätseffekt überlagern.

Bei der Bildung der Schale verringert sich das Elementverhältnis im Kalzit deutlich zugunsten des Kalziums, was zu der Annahme führt, dass die anderen Elemente aktiv aus der Schale ferngehalten werden. Dies geschieht durch verschiedene Proteine, die sich im EPF befinden (HATTAN et al. 2001).

Das EPF wurde ebenfalls mit Hilfe der ICP-OES gemessen und zeigte Elementverhältnisse und Konzentrationen von Kalzium, Strontium und Magnesium, die denen des Meerwassers entsprachen, obwohl dieses EPF von Muscheln aus der Schwentinemündung stammte, deren Elementzusammensetzung sich von der des Meerwassers unterscheidet. Die ermittelten Werte bestätigen sich auch in früheren Studien (CRENSHAW 1972, WADA and FUJINUKI 1976). Demnach entspricht auch das EPF aus Muscheln, die im Brackwasser leben, der Zusammensetzung des Meerwassers. Ähnliche Beobachtungen gibt es auch zu Süßwassermuscheln (WADA and FUJINUKI 1976).

Auch für die Messung der Kalziumisotope im EPF zeigt sich ein ähnliches Bild wie das für die Elementverhältnisse. Trotz der leichteren Isotopie des Schwentinewassers liegt im EPF die gleiche Kalziumisotopie wie im Meerwasser vor.

Dabei muss bedacht werden, dass der Schwentineeintrag in die Mündung zu saisonalen Änderungen in der Isotopen- und der Elementzusammensetzung führen und die Wasserdaten der Schwentine nicht repräsentativ sind, da sie nur an zwei verschiedenen Daten genommen wurden. Für Messungen entsprechender Muscheln sollte also parallel zum Vermessen der Muschel auch ein regelmäßiges Monitoren des Wassers stattfinden.

Werden die Daten der Kalziumisotopenmessungen entsprechend der Salinität aufgetragen, aus der die Muscheln stammen, zeigt sich auch hier ein Trend, der dem des Wachstumsoptimums bei einer Salinität von ca. 20 PSU entspricht. Bei dem höchsten Wachstum ist hier die geringste Fraktionierung relativ zum Meerwasserstandard IAPSO zu beobachten, ein Ereignis, welches auch für andere Organismen bereits berichtet wurde (BÖHM et al. 2006).

Zusammengefasst scheint also die Salinität einen wichtigen Einfluss auf die Wachstumsrate zu haben, welche dann wiederum auf unterschiedliche Weise Einfluss auf die Fraktionierung der Kalziumisotope und den Einbau von Elementen in die Schale hat.

5.4 Fraktionierungsmechanismen

In Abbildung 32 sind an dem Beispiel der Muschel aus der Schwentinemündung alle Daten, wie sie in den verschiedenen Bereichen der Muschel vorliegen, exemplarisch zusammengefasst.

Umgebungswasser	Mantelepithel	Extrapalliales Fluid	Aragonit
$\delta^{44/40}\text{Ca(IAPSO)}$ -0.32 ‰		$\delta^{44/40}\text{Ca(IAPSO)}$ -0.01 ‰	$\delta^{44/40}\text{Ca(IAPSO)}$ -1.33 ‰
			Kalzit $\delta^{44/40}\text{Ca(IAPSO)}$ -1.09 ‰
Sr/Ca 6.22 mmol/mol		Sr/Ca 7.96 mmol/mol	Sr/Ca 1.55 mmol/mol
Mg/Ca 3485 mmol/mol		Mg/Ca 4700 mmol/mol	Mg/Ca 11.01 mmol/mol

Abb. 32: Veränderung der Kalziumisotopie (bezogen auf IAPSO) und der Elementverhältnisse während der Schalenbildung am Beispiel von *M. edulis* aus der Schwentine

Deutlich zu sehen ist, dass sich die Werte der Kalziumisotope und der Elementverhältnisse sowohl beim Übergang vom Wasser zum EPF, als auch beim Übergang vom EPF zur Schale verändern.

Dabei entsprechen die Werte der Kalziumisotopie im EPF denen des IAPSO und somit dem Meerwasser, sind also im Fall der Schwentine höher, als die ihres Umgebungswassers.

Dementsprechend muss es einen biologischen Kontrollmechanismus geben.

I Dieser könnte darin bestehen, dass die Muschel die Zusammensetzung des Wassers beim Durchtritt durch den Mantel bereits so stark kontrolliert, dass eine solche Veränderung zustande kommt.

Das würde bedeuten, dass die Ionenkanäle im Mantel bereits bevorzugt leichtere Kalziumionen hindurch lassen und die Elemente (Sr; Mg) entsprechend der Meerwasserzusammensetzung angereichert werden.

Der bevorzugte Transport von leichteren Kalziumisotopen wurde bereits beschrieben (SKULAN 1997, 1999). Die Erhöhung des Magnesiumgehalts in einer solchen Menge hätte aber weder für die Aragonit-, noch für die Kalzitbildung Vorteile. Dies gilt besonders für die Kalzitbildung, da Magnesium letztere hemmt. Auch hier wird die wichtige Rolle der biologischen Kontrolle beim Bau der Schale deutlich, da rein anorganisch bei den hier vorliegenden Magnesiumkonzentrationen kein Kalzit ausfallen würde. Die Kristallisationskeime der organischen Matrix und die Beeinflussung durch verschiedene Proteine im EPF könnten dafür verantwortlich sein, dass eine Kalzifizierung möglich ist.

II Ein anderer Mechanismus könnte darin bestehen, dass das EPF während der Bildung der Schale entsprechend modifiziert wird. Bei der Kalzifizierung wird bevorzugt Kalzium eingebaut und bei diesem besonders die leichteren Isotope. Dies könnte dazu führen, dass im EPF Magnesium, Strontium und die schweren Kalziumisotope angereichert werden. Damit auf diesem Weg das EPF nicht irgendwann soweit an diesen nicht bevorzugten Ionen übersättigt wird, müssen sie wieder aus dem EPF entfernt werden. Dies könnte z. B. aktiv durch Ionenpumpen und Ionenkanäle geschehen, die selektiv Magnesium und Strontium aus dem EPF transportieren.

Da dieses mit dem Aufwenden von Energie verbunden ist, könnte es sein, dass das EPF nur soweit in diesen Ionen abgereichert wird, wie es erforderlich ist, um weiterhin kalzifizieren zu können. Um Kalzit bilden zu können, muss besonders Magnesium ferngehalten werden, da dieses die Kalzitbildung inhibiert. LORENS and BENDER zeigten 1980, dass dieser Mechanismus, der das Magnesium fernhält nicht mehr funktioniert, wenn die Magnesiumkonzentration im umgebenden Wasser den Wert des Meerwassers überschreitet. Das wäre eine mögliche Erklärung für die hohen, die Meerwasserkonzentration aber nicht übersteigenden Werte im EPF.

III Ein weiteres Ereignis, durch welches die Zusammensetzung des EPF beeinflusst wird, ist das Absinken des pH-Wertes, wenn die Schalen lange geschlossen bleiben (CRENSHAW 1972) und daraus ein erneutes Anlösen der Schale resultiert. Wird Material von der Schale angelöst und geht wieder in das EPF über, so müsste sich dieses in seiner Zusammensetzung ändern. Aufgrund des geringen Magnesium- und Strontiumgehalts in der Schale und der leichteren Kalziumisotopie müsste auch das EPF sich in diese Richtung verändern. Dabei würde schon ein Anteil von wenigen Prozent recyceltem Material ausreichen, um das Mg/Ca-Verhältnis deutlich zu senken, ohne nennenswerten Effekt auf das $\delta^{44/40}\text{Ca}$.

IV In der Schale selber liegen Elementverhältnisse und eine Kalziumisotopie vor, die stark von denen im Umgebungswasser und im EPF abweichen. Das Kalzium ist wesentlich stärker fraktioniert und dementsprechend in seiner Isotopie leichter.

Die leichtere Kalziumisotopie scheint wie bereits in Abschnitt 5.3 betrachtet in einem Zusammenhang mit der Wachstumsrate zu stehen. Bei einem langsameren Wachstum liegt auch eine leichtere Isotopie vor. Einen vergleichbaren Zusammenhang beschreiben auch BÖHM et al. 2006.

Da die Wachstumsrate von verschiedenen Faktoren wie Salinität, Temperatur und Futter abhängt (ALMADA-VILELLA 1984, KAUTSKY 1982a, KOSSAK 2006), kann auch sie nicht direkt mit einem einzelnen Faktor korreliert werden. Die Kalziumisotopie könnte also Aussagen über die Wachstumsrate, aber nicht direkt über einen bestimmten Umweltparameter machen.

V Die Elementverhältnisse verschieben sich in der Schale im Vergleich mit denen des Wasser bzw. des Fluids zugunsten des Kalziumgehalts, was sich teilweise auch bei anorganischen Ausfällungen beobachten lässt. Bei den hier vorliegenden EPF-Konzentrationen könnte eine rein anorganische Ausfällung von Kalzit aber nicht stattfinden. Die deutlich geringere Konzentration an Magnesium in der Schale wird durch verschiedene Proteine im EPF beeinflusst, die in der Lage sind Magnesium aus der Schale fernzuhalten und somit die Kalzitbildung überhaupt zu ermöglichen (HATTAN et al. 2001). Dieser Prozess unterliegt also ebenfalls biologischer Kontrolle. Auch würde in einem rein anorganischen Prozess im Kalzit ein um eine Größenordnung höheres Mg/Ca-Verhältnis entstehen.

Abbildung 33 zeigt eine Zusammenfassung einiger Faktoren, die einen Einfluss auf das EPF und somit auf die Schalenzusammensetzung haben.

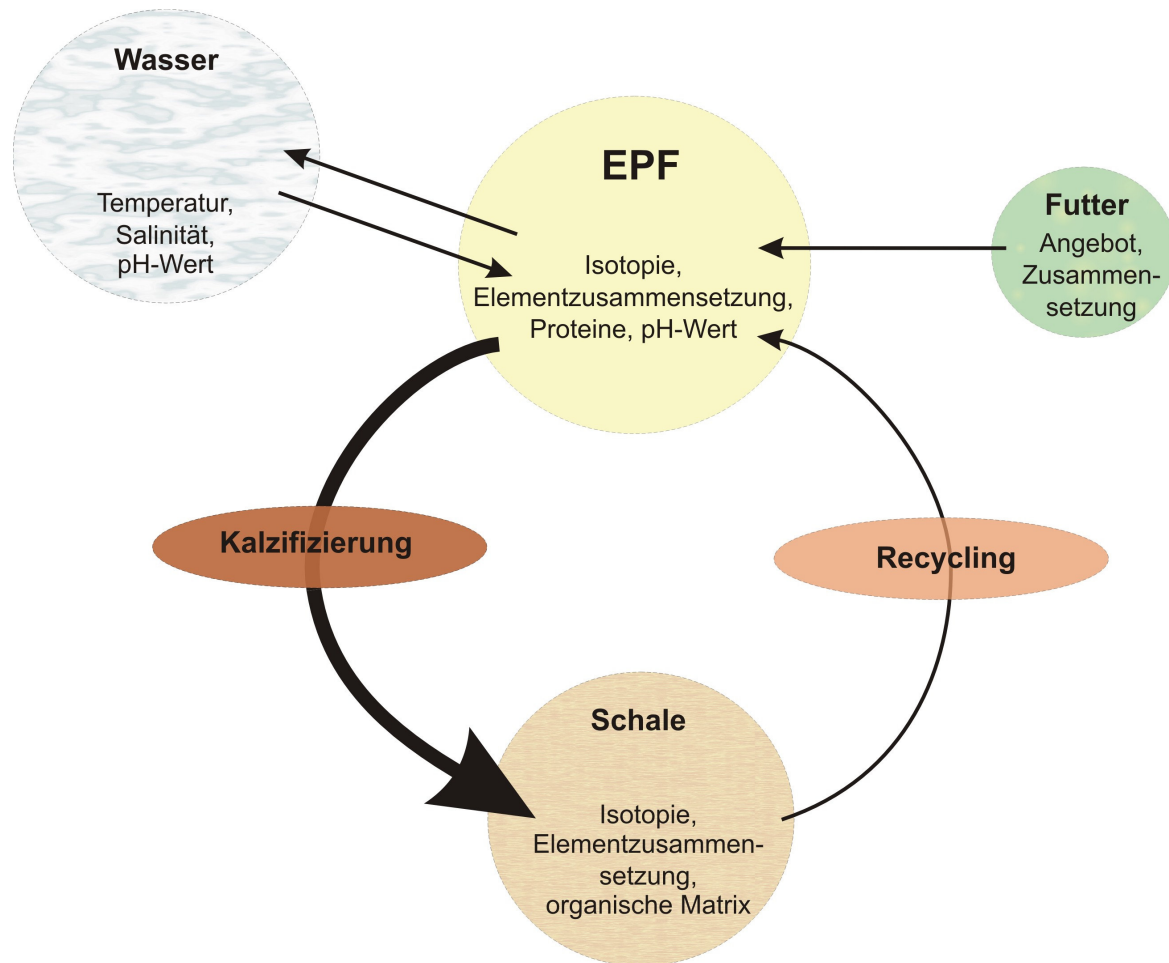


Abb. 33: Einige verschiedene Faktoren, die einen Einfluss auf das extrapalliale Fluid und somit auf die Schalenzusammensetzung von *M. edulis* haben

5.5 Fazit

Die Eignung von *Mytilus edulis* als Proxyarchiv konnte mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Die Arbeit leistet aber einen Beitrag zu dieser Fragestellung, da sie die Bedeutung der biologischen Kontrolle deutlich macht und Hinweise auf viele notwendige weiterführende Untersuchungen gibt. Einige Vorschläge für solche Untersuchungen sind im Ausblick gegeben.

Das Verständnis der komplexen Zusammenhänge der Biomineralisation sollte dabei in den Mittelpunkt gerückt werden. Viele der Zusammenhänge zwischen dem Einbau verschiedener Elemente und Isotope in die Schale sind noch nicht ausreichend verstanden, um eine endgültige Aussage über die Eignung der Schale von *M. edulis* als Proxyarchiv zu machen. Die biologische Kontrolle über die Kalzifizierung scheint so stark zu sein, dass sie die Auswirkungen der Umwelteinflüsse deutlich beeinflusst oder sogar überdeckt. Wie groß diese biologische Kontrolle ist, zeigen auch die Toleranz der Miesmuschel gegenüber verschiedensten Umweltparametern und die Unterschiede in den Elementverhältnissen zwischen einzelnen Individuen, die unter gleichen Bedingungen gelebt haben. Hier zeigt sich, dass die Messung von biologischen Replikaten von großer Bedeutung ist.

Eine Schlüsselrolle bei dem Verständnis der Biomineralisation spielen das Mantelepithel und das EPF, da diese durch die biologische Kontrolle wesentlich die Zusammensetzung der Schale mitbestimmen. Daher ist es auch für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet von großer Bedeutung, interdisziplinär zu arbeiten und verschiedene Fachbereiche (z. B. Biochemie, Zellbiologie, Zoologie, analytische Chemie, Geologie) mit einzubeziehen. Dabei sollten besonders die beiden Forschungsbereiche der Proxyentwicklung in Biomineralen und des Biomineralisationsmechanismus miteinander verknüpft werden.

6 *Ausblick*

I Für weiterführende Studien ist ein wichtiger Ausgangspunkt, den Zusammenhang zwischen der Wachstumsrate und dem Einbau von Elementen in die Schale zu untersuchen. Dazu ist es notwendig, weitere Mittel zur Darstellung des Wachstums zu nutzen. Die hier genutzten Methoden zeigten kein einheitliches Bild, in dem die Wachstumslinien überall gleich gut zu sehen gewesen wären. Hinzu kommt, dass auch keine Information darüber zur Verfügung stand, welcher Zeit der Abstand zwischen zwei solchen Linien entspricht. Um hierzu genauere Angaben zu erhalten, sollte dem Hälterungswasser in bestimmten Abständen während des Wachstums der Muscheln eine definierte Menge eines Markers zugegeben werden, der anschließend im Dünnschnitt sichtbar gemacht werden kann.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Wachstumsrate nur das makroskopische Resultat der Biomineralisation ist. Der eigentliche Prozess, der ihr zugrunde liegt, ist die Präzipitation und somit ist auch die Präzipitationsrate ein wichtiger Parameter bei der Schalenbildung und ihrer Zusammensetzung.

II Da die Schale aus dem extrapallialen Fluid gebildet wird, kommt diesem eine Schlüsselrolle bei der Zusammensetzung der Schale zu. Dabei ist die vermutlich auch in der Chemie unterschiedliche Zusammensetzung des inneren und des äußeren Fluids zu beachten.

In dieser Arbeit wurde vermutlich das innere EPF beprobt, aus welchem der Aragonit entsteht. Eine Beprobung des äußeren EPF dürfte deutlich schwieriger sein, da der Raum in dem es sich befindet wesentlich kleiner ist. Untersuchungen zu seiner Zusammensetzung könnten jedoch weitere wichtige Erkenntnisse über den Mechanismus der Biomineralisation und die unterschiedliche Entstehung von Aragonit und Kalzit liefern.

Weiterhin ist es entscheidend, dass auch für das EPF Messreihen gemacht werden, in denen es möglichst immer der gleichen Muschel regelmäßig über einen längeren Zeitraum entnommen wird. Hier ließe sich dann zeigen wie stark das EPF sich z. B. parallel zu saisonalen Schwankungen und Wachstumsstops verändert.

So könnte es sein, dass das EPF eine andere Zusammensetzung aufweist, wenn die Muschel ihre Schalen für einige Zeit geschlossen hält und durch den sinkenden pH-Wert Material von der Schale angelöst wird.

III Der gleiche Versuchsansatz wie für das EPF sollte sowohl bei Freiland-, als auch bei Hälterungsversuchen für Parameter wie das Wasser oder das Futter verfolgt werden, um zu sehen, inwieweit eventuelle Veränderungen dieser Parameter in direktem Zusammenhang mit Veränderungen in der Zusammensetzung der Schale stehen.

IV Ein weiterer Punkt in der zukünftigen Arbeit mit Muschelschalen als Proxyarchiv wäre es, den Mechanismus des Ionentransports über den Mantel in beide Richtungen auf zell-biologischer Ebene genauer zu untersuchen, um zu zeigen an welcher Stelle bzw. welchen Stellen z. B. die Fraktionierung stattfindet.

V Ein Ergebnis, dass sich in allen Versuchsansätzen dieser Arbeit deutlich gezeigt hat, ist der biologische Einfluss auf die Kalzifizierung und die individuellen Unterschiede in der Schalenzusammensetzung. Aufgrund dieses Einflusses und der Individualität der Organismen ist es notwendig Replikate zu messen, um diese Faktoren entsprechend zu minimieren.

Am Beispiel von zwei Muscheln, die ausschließlich aus dem Freiland stammen (Abbildung 34 und 35) wird deutlich, wie groß die Variationen der Elementverhältnisse in der Schale im Freiland sind. Diese große Variabilität lässt sich nicht durch den Einfluss eines einzelnen Faktors erklären.

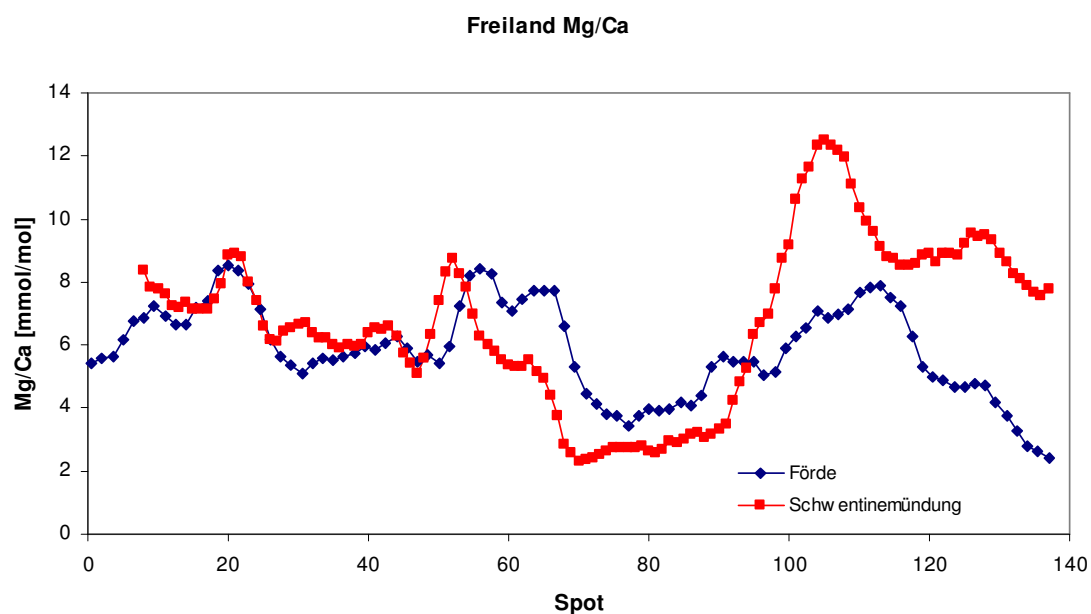


Abb. 34: Mg/Ca-Verteilung in der Schale zweier Muscheln aus dem Freiland

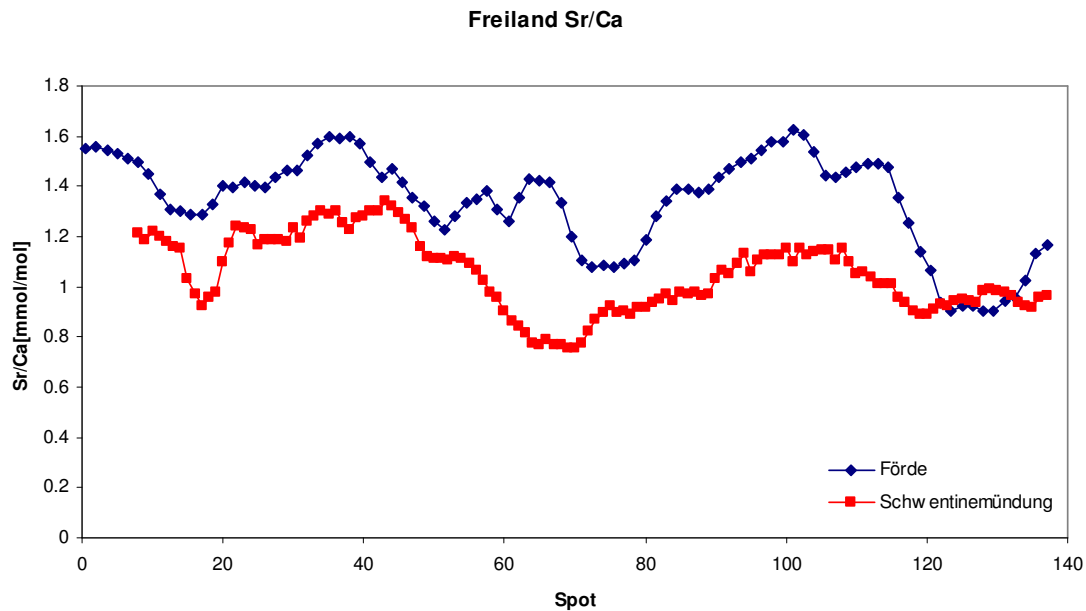


Abb. 35: Sr/Ca-Verteilung in der Schale zweier Muscheln aus dem Freiland

VI Weiter zeigen diese Ergebnisse wie komplex die Zusammenhänge zwischen den Faktoren sind, die direkten oder indirekten Einfluss auf die Biomineralisation haben. Um die Umweltbedingungen während der Kalzifizierung rekonstruieren zu können, ist es also von großer Bedeutung den Einfluss von so vielen Faktoren wie möglich zu verstehen, da diese unterschiedlichen Einfluss aufeinander haben.

VII Eine Abhilfe für die Probleme, die sich beim Messen der Kalziumisotope durch das Mischen von viel Material ergeben haben, könnte eine ortsauflösende Beprobung durch Laserablation bieten. Diese Methode ist in Vorbereitung.

7 Literaturliste

Almada-Villele, P. C. (1984)

The effect of reduced salinity on the shell growth of small *Mytilus edulis*.

J. Mar. Biol. Prog. Ser. **3**, pp. 317-328

Bayne, B. L., Widdows, J., Thompson, R. J., (1976)

Physiological integrations.

In: Bayne, B. L. (Ed.), Marine mussels: their ecology and physiology. *Cambridge University Press*, Cambridge, pp. 261-299

Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., Henin, C. (1992)

Sea-surface temperature from coral skeletal Strontium/Calcium ratios.

Science **257**, pp. 644-647

Bentov, S. and Erez, J. (2005)

Novel observations on biomineralization processes in foraminifera and implications for Mg/Ca ratio in shells.

Geology **33** (11), pp. 841-844

Boehm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Reynaud, S., Paytan, A. (2006)

Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals.

Geochim. Cosmochim. Acta **70**, pp. 4452-4462

Carré, M., Bentaleb, I., Bruguier, O., Ordinola, E., Barrett, N. T., Fontugne, M. (2006)

Calcification rate influence on trace elements concentrations in aragonitic bivalve shells: Evidences and mechanisms.

Geochim. Cosmochim. Acta, **70** (19), pp. 4906-4920

Chave, K. E. (1954)

Aspects of biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms.

J. Geol. **62**, pp. 266-283

Compston W. and Oversby V. (1969)

Lead Isotopic Analysis Using A Double Spike.

J. Geophys. Res. **74**(17), pp. 4338-4348

Crenshaw, M. A. (1972)

Inorganic composition of molluscan extrapallial fluid.

Biol. Bull. **143**, pp. 506-512

- DePaolo, D. J.** (2004)
Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes.
Rev. Mineral. Geochem. **55**, pp. 255-288
- Dodd, J. R.** (1965)
Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus edulis*.
Geochim. Cosmochim. Acta **29** (5), pp. 385-398
- Dodd, J. R.** (1967)
Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review.
J. Paleontol. **41** (6), pp. 1313-1329
- Doterton, A. A. and Doderer, A.** (1981)
A hormone dependent calcium-binding protein in the mantle edge of freshwater snail *Lymnaea stagnalis*.
Calc. Tiss. Int. **33**, pp. 505-508
- Eisenhauer, A., Nögler, T., Stille, P., Kramers, J., Gussone, N., Boch, B., Fietzke, J., Hippler, D., Schmitt, A.-D.** (2004)
Proposal for an International Agreement on Ca Notation as Result of the Discussions from the workshops on Stable Isotope Measurements in Davos (Goldschmidt 2002) and Nice (EGS-AGU-EUG 2003).
Geostandards Geoanal. Res. **28**, pp. 149-151
- Eisma D. and Kalf J.** (1987)
Dispersal, concentration and deposition of suspended matter in the North Sea
J. Geol. Soc. **144** (1), pp. 161-178(18)
- Falini, G., Fermani, M., Gazzano, M. and Ripamonti, A.** (2000)
Polymorphism and architectural crystal assembly of calcium carbonate in biologically inspired polymeric matrices.
J. Chem. Soc. Dalton Trans., pp. 3983-3987
- Ferrier-Pages C, Boisson F, Allemand D, Tambutte E** (2002)
Kinetics of strontium uptake in the scleractinian coral *Stylophora pistillata*.
Mar Ecol Prog Ser. **245**, pp. 93–100
- Fritz M. and Morse. D. E.** (1998)
The formation of highly organized biogenic polymer / ceramic composite materials: the high-performance microaluminate of molluscan nacre.
Curr. Op. in Coll. & Interf. Sci. **3**, pp. 55-62

Gillikin, D. P., Lorrain, A., Navez, J., Taylor, J. W., André, L., Keppens, E., Baeyens, W., Dehairs, F. (2005)

Strong biological controls on Sr/Ca ratios in aragonitic marine bivalve shells.

Geochem. Geophys. Geosyst. **6** (5), Q05009. doi:10.1029/2004GC000874

Götting, K.-J. (2004)

Mollusca.

In: Spezielle Zoologie Teil 1: Einzeller und Wirbellose (Westheide, W. und Rieger, R.;

Hrsg.), pp. 276-328 Elsevier GmbH, München

Gussone, N., Langer, G., Thoms, S., Eisenhauer, A., Riebesell, U., Wefer, G. (2006)

Cellular calcium pathways and isotope fractionation in *Emiliana huxleyi*. *Geology* **34**,

pp. 625–628

Hattan, S. J., Laue, T. M. and Chasteen, N. D. (2001)

Purification and characterization of a novel calcium-binding protein from the extrapallial fluid of the mollusc, *Mytilus edulis*.

J. Biol. Chem. **276**, pp.4461-4468

Henderson, G. M. (2002)

New oceanic proxies for paleoclimate.

EPSL **203**, pp.1-13

Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Hansen, B.T., Nögler, Th.F., (2002)

Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique.

Int. J. Mass Spectrom. **220**, pp. 387–399.

Hippler, D., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A., Nögler, Th.F. (2003)

Ca isotopic composition of various standards and seawater.

Geostandards Newsletter **27**, pp. 13-19

Hippler, D., Witbaard, R., Buhl, D., Hansen-Klünder, M., Frei, D., Immenhauser, A. (2006)

Externally or biologically controlled proxy records from bivalve shells of the Dutch Wadden Sea.

Eos Trans. AGU, **87**(52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP21C-1713

Hupfer, P. and Tinz, B. (1996)

In: Warnsignale aus der Ostsee (eds. Lozan, J., Lampe, R., Matthäus, W., Rachor, E., Rummohr, H. and v. Westernhagen, H.) Parey, Berlin, p. 385

IPCC (2001a)

In: *Climate Change 2001: The scientific basis* (eds. UNEP and WHO)

- Kautsky, N (1982a)
Growth and Size Structure in a Baltic *Mytilus edulis* Population.
Mar. Biol., **68**, pp. 117-133
- Kautsky, N., Johannesson, K., Tedengren, M. (1990)
Genotypic and phenotypic differences between Baltic and North Sea populations of *Mytilus edulis* evaluated through reciprocal transplantations: I. Growth and morphology.
Mar. Ecol. Prog. Ser. **59**, pp. 203-210
- Klein, R. T., Lohman, K. C., Thayer, C. W., (1996a)
Sr/Ca and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossolus*: covariation with metabolic rate, salinity and carbon isotopic composition of sea water.
Geochim. Cosmochim. Acta **60**, pp. 4207-4221
- Klein, R. T., Lohman, K. C., Thayer, C. W., (1996b)
Bivalve skeletons record sea-surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ via Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios.
Geology **24** (5), pp. 415-418
- Kobayashi, S. (1964a)
Calcification in fish and shell-fish. II. A paper electrophoretic study on the acid mucopolysaccharides and PAS positive materials of the extrapallial fluid in some molluscan species.
Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. **30**, pp. 893-907
- Kossak, U. (2006)
How climate change translates into ecological change: Impacts of warming and desalination on prey properties and predator-prey interactions in the Baltic Sea.
Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel
http://e-diss.uni-kiel.de/diss_1910/
- Lea, D. W., T. A. Mashiotta, and H. J. Spero (1999)
Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing,
Geochim. Cosmochim. Acta, **63**, pp. 2369–2379.
- Lehmann, A and Hinrichsen, H. H. (2000)
On the thermohaline variability of the Baltic Sea.
Journal of Marine Systems **25**, pp. 333-357
- Lehmann, A., Krauss, W. and Hinrichsen, H. H. (2002)
Effects of remote and local atmospheric forcing on circulation and upwelling in the Baltic Sea.
Tellus **54**, pp. 299-316
- Lorens, R. B. and Bender, M. L. (1980)
The impact of solution chemistry on *Mytilus edulis* calcite and aragonite.
Geochim. Cosmochim. Acta **44**, pp. 1265-1278.
- Lowenstam, H. A. and Weiner, S. (1989)
On Biomineralization
Oxford University Press, New York, pp. 7-24,

- M**atthes, S. (1996)
Karbonate.
In: Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 5. Auflage, pp. 83-95
- McGrorty, S. (1997)
Winter growth of mussels *Mytilus edulis* as a possible counter to food depletion by oyster-catchers *Haematopus ostralegus*.
Mar. Ecol. Prog. Ser. **153**, pp. 153-165
- Meier, H. E. M. (2006)
Baltic Sea climate in the late 21st century – a dynamical down-scaling approach using two global models and two emission scenarios.
Climate Dynamics **27**, pp. 29-68
- Misogianes, M. J. and Chasteen, N. D. (1979)
A Chemical and Spectral Characterization of the extrapallial Fluid of *Mytilus edulis*.
Anal. Biochem. **100**, pp. 324-334
- Morton, B. (1992)
The evolution and success of the heteromyarian form in the Mytiloida.
In: The mussel *Mytilus*: Ecology, Physiology, Genetics and Culture (ed. E. M. Gossling).
Developments in Aquaculture and Fisheries Science. **25**, Ch. 2, pp. 21-48. Elsevier
- O**msted, A., Gustafsson, B., Rodhe, J. and Walin, G. (2000)
Use of Baltic Sea modelling to investigate the water cycle and the heat balance in GCM and regional climate models.
Clim. Res. **15**, pp. 95-108
- R**iebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P. D., Zeebe, R. and Morel, F. M. M. (2000).
Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂.
Nature **407**, 364–367
- Rosenheim, B. E., Swart, P. K., Thorrold, S. R. (2005)
Minor and trace elements in sclerosponge *Ceratoporella nicholsoni*: biogenic aragonite near the inorganic endmember?
Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. **228**, pp. 109-129
- Russell W. A. and Papanastassiou D. A. (1978)
Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography.
Anal. Chem. **50**, pp. 1151-1154
- S**chäffer, T. E., Ionescu-Zanetti, C., Proksch, R., Fritz, M., Walters, D. A., Almqvist, N., Zaremba, C. M., Belcher, A. M., Smith, B. L., Stucky, G. D., Morse, D. E., and Hansma, P. K. (1997)
Does abalone nacre form by heteroepitaxial nucleation or by growth through mineral bridges?
Chem. Mater. **9**, pp. 1731-1740,

- Schlieper, C. and Remane, A. (1971)
Biology of Brackish Waters.
Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Schöne, B.R., Dunca, E., Fiebig, J., Pfeiffer, M. (2005)
Mutvei's solution: an ideal agent for resolving microgrowth structures of biogenic carbonates.
Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. **228**, pp. 149-166
- Schütz, L. (1964)
Die tierische Besiedlung der Hardböden in der Schwentinemündung.
Kieler Meeresforsch. **20**, pp. 198-217
- Seed, R. (1976)
Ecology. In: Bayne, B. L. (Ed.), Marine Mussels.
Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp. 13-66
- Simkiss, K., and K. Wilbur (1989)
Biomineralization. Cell Biology and Mineral Deposition.
Elsevier, New York.
- Skinner, H. C. W. and Jahren, A. H. (2003)
Biomineralization
In: Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Heinrich and K.K. Turekian), pp. 117-184
- Skulan, J. L., DePaolo, D. J., and Owens, T. L. (1997)
Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle.
Geochim. Cosmochim. Acta **61**, pp. 2505-2510
- Skulan, J. L. and DePaolo, D. J. (1999)
Calcium isotope fractionation between soft and mineralized tissues as a monitor of calcium use in vertebrates.
Biochemistry **96** (24), pp. 13709-13713
- Vander Putten, E., Dehairs, F., Keppens, E. and Baeyens, W. (2000)
High Distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls.
Geochimica et Cosmochimica Acta, **64** (6), pp. 997-1011
- Watabe, N. (1965)
Studies on shell formation: XI. Crystalline relationships in the inner layers of molluscs.
J. Ultrastruct. Res. **12**, pp. 351-360
Watabe, N. and Wilbur K. M. (1960)
Influence of the organic matrix on crystal type in molluscs.
Nature (London) **188**, p. 334

- Wada, K. and Fujinuki, T. (1976)
Biomineralization in bivalve molluscs with emphasis on the chemical composition of the extrapallial fluid.
In Mechanisms of mineralization in the invertebrates and plants (Watabe, N. and Wilbur, K. M., Eds.) pp. 175-190, University of South Carolina Press, Columbia, SC.
- Weiner, S. and Dove, P. M. (2003)
An Overview of Biomineralization Processes and the Problem of Vital Effect.
Rev. Min. and Geochem. **54**, pp. 1-29
- Westerbom, M., Kilpi, M. Mustonen, O. (2002)
Blue mussels, *Mytilus edulis*, at the edge of the range: population structure, growth and biomass along a salinity gradient in the north-eastern Baltic Sea.
Mar. Biol. **140**, pp. 991-999
- Wheeler, A. P. and Sikes, C. S. (1984)
Regulation of Carbonate Calcification by Organic Matrix.
Amer. Zool. **24**, pp. 933-944
- Wheeler, A. P. (1992)
Mechanisms of molluscan shell formation.
In: Bonucci, E. (Ed.), Calcification in Biological Systems. CRC press, Boca Raton, pp. 179-216
- Wilbur, K. M. (1972)
Shell formation in molluscs.
In: Chemical Zoology Vol. 7 (eds M. Florkin and B. T. Scheer), Ch. 3, Academic Press.
- Williams, R. J. P. (1974)
Calcium ions: Their ligands and their function.
Biochem. Soc. Symp. **39**, pp. 133-138
- Williams, R. J. P. (1989)
Calcium and cell steady states.
In: Calcium Binding Proteins in Normal and Transformed Cells (eds. R. Pochet, D. E. M. Lawson and C. W. Heizmann), pp. 7-16. Plenum
- Yin, Y., Huang, J., Paine, M. L., Reinhold, V. N. and Chasteen, N. D. (2005)
Structural Characterization of the Major Extrapallial Fluid Protein of the Mollusc *Mytilus edulis*: Implications of Function.
Biochemistry **44**, pp. 10720-10731
- Zhu, P., Macdougall, J. (1998)
Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle.
Geochim. Cosmochim. Acta **62**, pp. 1691-1698.

8 Anhang

8.1 TIMS

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca(IAPSO)}$
13854	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021191541	-1.37
13859	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021191846	-1.35
13872	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021193333	-1.28
13878	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021195483	-1.18
13888	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021196481	-1.13
13901	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021194631	-1.33
13907	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021196129	-1.26
14188	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021188687	-1.61
14192	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.02120092	-1.03
15182	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021187064	-1.74
15190	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021192709	-1.48
15196	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021193918	-1.42
15203	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021196855	-1.29
15211	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021201095	-1.09
15217	<i>M. edulis</i> Schwentine Aragonit	0.021195643	-1.35
	mean	0.021194422	-1.33
	RSD		0.19
	2SEM		0.10

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca(IAPSO)}$
13850	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021194824	-1.21
13870	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021196622	-1.13
13873	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021197038	-1.11
13879	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021199386	-1.00
13889	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021199505	-0.99
13897	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021200034	-1.07
13902	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021200814	-1.04
14190	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021193098	-1.40
14194	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021198621	-1.14
15184	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021199011	-1.18
15189	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021198728	-1.19
15198	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021200252	-1.12
15205	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021201767	-1.06
15210	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021209125	-0.71
15219	<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	0.021202793	-1.01
	mean	0.021199441	-1.09
	RSD		0.15
	2SEM		0.08

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
13852	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021195329	-1.19
13856	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021193433	-1.28
13874	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021198765	-1.02
13880	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.02120081	-0.93
13890	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021197529	-1.08
13898	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.02119607	-1.26
13908	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021194932	-1.32
14187	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021196104	-1.26
14193	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021198274	-1.15
15185	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021197092	-1.27
15192	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021193858	-1.42
15195	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021197914	-1.23
15206	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021206148	-0.85
15213	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021201725	-1.06
15216	<i>M. edulis</i> Förde Aragonit	0.021200193	-1.13
	mean	0.021197879	-1.16
	RSD		0.15
	2SEM		0.08

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
13858	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021201917	-0.88
13860	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021203676	-0.79
13875	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021205063	-0.73
13881	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021201656	-0.89
13891	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.02120492	-0.73
13904	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021200865	-1.04
13909	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.02119983	-1.08
15187	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.02120772	-0.77
15193	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021205284	-0.88
15199	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021209027	-0.71
15208	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021206292	-0.84
15214	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021206126	-0.85
15220	<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	0.021205884	-0.86
	mean	0.021204481	-0.85
	RSD		0.11
	2SEM		0.06

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
15183	<i>M. edulis</i> Sylt Aragonit	0.021194326	-1.40
15197	<i>M. edulis</i> Sylt Aragonit	0.021196564	-1.29
15204	<i>M. edulis</i> Sylt Aragonit	0.021197661	-1.25
15218	<i>M. edulis</i> Sylt Aragonit	0.021202179	-1.04
	mean	0.021197683	-1.25
	RSD		0.15
	2SEM		0.15

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
15186	<i>M. edulis</i> Sylt Kalzit	0.021198638	-1.20
15191	<i>M. edulis</i> Sylt Kalzit	0.021202311	-1.02
15207	<i>M. edulis</i> Sylt Kalzit	0.021199182	-1.18
15212	<i>M. edulis</i> Sylt Kalzit	0.02120338	-0.98
	mean	0.021200878	-1.10
	RSD		0.11
	2SEM		0.11

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
13866	Wasser Schwentine	0.021217214	-0.16
13868	Wasser Schwentine	0.021213666	-0.32
13895	Wasser Schwentine	0.021215886	-0.33
13899	Wasser Schwentine	0.021214564	-0.39
13916	Wasser Schwentine	0.02121194	-0.44
13926	Wasser Schwentine	0.0212148	-0.31
13928	Wasser Schwentine	0.021215323	-0.29
13930	Wasser Schwentine	0.021214421	-0.33
	mean	0.021214727	-0.32
	RSD		0.08
	2SEM		0.06

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
13865	Wasser Förde	0.021226916	0.30
13867	Wasser Förde	0.021221191	0.03
13903	Wasser Förde	0.021221734	-0.05
13906	Wasser Förde	0.02122044	-0.11
13915	Wasser Förde	0.02122111	-0.01
13927	Wasser Förde	0.021219319	-0.10
13929	Wasser Förde	0.021219183	-0.10
13931	Wasser Förde	0.021219184	-0.10
	mean	0.021221135	-0.02
	RSD		0.14
	2SEM		0.10

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
15642	Wasser Sylt	0.021223262	0.03
15649	Wasser Sylt	0.021222178	-0.02
	mean	0.02122272	0.01
	RSD		0.04
	2SEM		0.05

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
13862	IAPSO	0.021221938	0.07
13864	IAPSO	0.021219092	-0.07
13894	IAPSO	0.021222848	0.00
13914	IAPSO	0.021226979	0.26
13932	IAPSO	0.021217382	-0.19
13935	IAPSO	0.021221482	0.00
13954	IAPSO	0.021219687	-0.08
14186	IAPSO	0.021222785	0.00
15180	IAPSO	0.021222906	-0.05
15188	IAPSO	0.02122518	0.05
15201	IAPSO	0.021224489	0.01
15209	IAPSO	0.021224296	0.00
15221	IAPSO	0.021223798	-0.02
15639	IAPSO	0.0212224	-0.01
15657	IAPSO	0.02121814	-0.21
15660	IAPSO	0.021227268	0.22
	mean	0.021222542	0.00
	RSD		0.12
	2SEM		0.06

Datei	Probe	$(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{dyn}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{IAPSO})$
13853	NIST SRM 915a	0.02118465	-1.69
13857	NIST SRM 915a	0.021182706	-1.78
13863	NIST SRM 915a	0.0211849	-1.68
13871	NIST SRM 915a	0.021182956	-1.77
13876	NIST SRM 915a	0.02118255	-1.79
13893	NIST SRM 915a	0.021183679	-1.85
13896	NIST SRM 915a	0.021186747	-1.70
13910	NIST SRM 915a	0.021184834	-1.79
14191	NIST SRM 915a	0.02118359	-1.85
15194	NIST SRM 915a	0.021184344	-1.87
15181	NIST SRM 915a	0.021183636	-1.90
15202	NIST SRM 915a	0.021187341	-1.74
15215	NIST SRM 915a	0.021183917	-1.90
15658	NIST SRM 915a	0.021185565	-1.75
15638	NIST SRM 915a	0.021181619	-1.93
	mean	0.021184202	-1.80
	RSD		0.08
	2SEM		0.04

8.2 LA-MC-ICP-MS

Probe 1a				Probe 1a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.371125	1261.82	1.444040	1	0.057157	1257.46	5.187657
2	0.350292	1190.99	1.362978	2	0.049852	1096.74	4.524630
3	0.361067	1227.63	1.404905	3	0.051525	1133.54	4.676440
4	0.365628	1243.14	1.422653	4	0.057779	1271.13	5.244057
5	0.356356	1211.61	1.386576	5	0.076868	1691.10	6.976673
6	0.347506	1181.52	1.352140	6	0.079651	1752.31	7.229192
7	0.341883	1162.40	1.330260	7	0.082828	1822.21	7.517556
8	0.342604	1164.85	1.333065	8	0.080291	1766.40	7.287302
9	0.331845	1128.27	1.291204	9	0.080785	1777.28	7.332185
10	0.363193	1234.86	1.413178	10	0.082150	1807.31	7.456080
11	0.345478	1174.63	1.344249	11	0.080468	1770.29	7.303353
12	0.350281	1190.96	1.362939	12	0.091872	2021.19	8.338443
13	0.362600	1232.84	1.410871	13	0.093574	2058.64	8.492932
14	0.358983	1220.54	1.396796	14	0.094882	2087.40	8.611587
15	0.370249	1258.85	1.440631	15	0.087744	1930.37	7.963762
16	0.348461	1184.77	1.355857	16	0.077951	1714.93	7.074978
17	0.348582	1185.18	1.356325	17	0.076742	1688.32	6.965204
18	0.351052	1193.58	1.365938	18	0.074281	1634.19	6.741858
19	0.359656	1222.83	1.399413	19	0.078882	1735.41	7.159459
20	0.343367	1167.45	1.336035	20	0.076261	1677.75	6.921581
21	0.346142	1176.88	1.346832	21	0.071730	1578.06	6.510321
22	0.359958	1223.86	1.400592	22	0.074001	1628.03	6.716458
23	0.361702	1229.79	1.407375	23	0.068693	1511.25	6.234698
24	0.360142	1224.48	1.401307	24	0.073816	1623.96	6.699658
25	0.371493	1263.08	1.445474	25	0.072077	1585.68	6.541766
26	0.357702	1216.19	1.391813	26	0.065915	1450.13	5.982548
27	0.360780	1226.65	1.403787	27	0.064413	1417.09	5.846240
28	0.362989	1234.16	1.412383	28	0.049234	1083.14	4.468528
29	0.350710	1192.41	1.364607	29	0.050872	1119.17	4.617172
30	0.347160	1180.35	1.350795	30	0.062941	1384.70	5.712593
31	0.358201	1217.88	1.393754	31	0.053135	1168.96	4.822572
32	0.340154	1156.52	1.323534	32	0.058569	1288.51	5.315759
33	0.355306	1208.04	1.382490	33	0.060016	1320.34	5.447086
34	0.348519	1184.97	1.356082	34	0.058522	1287.49	5.311561
35	0.356116	1210.79	1.385639	35	0.050623	1113.71	4.594609
36	0.349601	1188.64	1.360290	36	0.047828	1052.21	4.340899
37	0.345800	1175.72	1.345502	37	0.050570	1112.53	4.589768
38	0.358565	1219.12	1.395168	38	0.051522	1133.48	4.676183
39	0.350568	1191.93	1.364055	39	0.049701	1093.42	4.510919
40	0.361190	1228.05	1.405383	40	0.066968	1473.30	6.078140
41	0.363934	1237.38	1.416060	41	0.071329	1569.23	6.473885

Probe 1a				Probe 1a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
42	0.271067	921.63	1.054718	42	0.071639	1576.06	6.502055
43	0.277517	943.56	1.079814	43	0.063217	1390.78	5.737703
44	0.311410	1058.80	1.211692	44	0.066642	1466.13	6.048546
45	0.289025	982.69	1.124593	45	0.056976	1253.48	5.171235
46	0.294942	1002.80	1.147615	46	0.050236	1105.20	4.559512
47	0.303883	1033.20	1.182402	47	0.053641	1180.11	4.868556
48	0.308554	1049.08	1.200576	48	0.053144	1169.18	4.823452
49	0.333624	1134.32	1.298123	49	0.053628	1179.82	4.867363
50	0.372877	1267.78	1.450858	50	0.074112	1630.47	6.726546
51	0.360442	1225.50	1.402473	51	0.113083	2487.83	10.263595
52	0.357146	1214.30	1.389649	52	0.031135	684.97	2.825836
53	0.379975	1291.92	1.478477	53	0.027966	615.24	2.538194
54	0.386793	1315.10	1.505005	54	0.029867	657.08	2.710797
55	0.395436	1344.48	1.538636	55	0.029525	649.54	2.679693
56	0.385278	1309.95	1.499111	56	0.031288	688.34	2.839774
57	0.367988	1251.16	1.431833	57	0.030562	672.36	2.773810
58	0.395992	1346.37	1.540796	58	0.033140	729.08	3.007844
59	0.383617	1304.30	1.492645	59	0.032915	724.12	2.987384
60	0.393675	1338.50	1.531783	60	0.044541	979.89	4.042569
61	0.370514	1259.75	1.441664	61	0.040828	898.22	3.705612
62	0.365484	1242.65	1.422093	62	0.035877	789.30	3.256286
63	0.367432	1249.27	1.429672	63	0.034587	760.92	3.139187
64	0.350888	1193.02	1.365297	64	0.036066	793.45	3.273374
65	0.388734	1321.69	1.512555	65	0.050021	1100.47	4.540010
66	0.394554	1341.48	1.535200	66	0.081979	1803.55	7.440556
67	0.431025	1465.48	1.677109	67	0.059071	1299.56	5.361357
68	0.384727	1308.07	1.496964	68	0.052713	1159.68	4.784294
69	0.400276	1360.94	1.557466	69	0.043080	947.76	3.909997
70	0.408826	1390.01	1.590735	70	0.042939	944.66	3.897208
71	0.391159	1329.94	1.521991	71	0.045141	993.11	4.097086
72	0.406075	1380.65	1.580030	72	0.061531	1353.69	5.584663
73	0.393679	1338.51	1.531798	73	0.058513	1287.28	5.310695
74	0.403760	1372.78	1.571023	74	0.060475	1330.45	5.488809
75	0.396711	1348.82	1.543595	75	0.054239	1193.25	4.922773
76	0.406875	1383.37	1.583141	76	0.052201	1148.42	4.737821
77	0.382488	1300.46	1.488254	77	0.052805	1161.70	4.792606
78	0.375263	1275.90	1.460143	78	0.047972	1055.38	4.353981
79	0.412574	1402.75	1.605317	79	0.051599	1135.19	4.683234
80	0.397428	1351.26	1.546385	80	0.052770	1160.94	4.789456
81	0.383098	1302.53	1.490626	81	0.050002	1100.05	4.538291
82	0.370966	1261.29	1.443424	82	0.044118	970.59	4.004171
83	0.369497	1256.29	1.437706	83	0.045797	1007.53	4.156588
84	0.372933	1267.97	1.451076	84	0.054672	1202.79	4.962141
85	0.408101	1387.54	1.587914	85	0.053117	1168.58	4.821001
86	0.404753	1376.16	1.574888	86	0.049385	1086.46	4.482216
87	0.386842	1315.26	1.505193	87	0.045818	1007.99	4.158482
88	0.387161	1316.35	1.506438	88	0.041849	920.68	3.798285
89	0.389367	1323.85	1.515019	89	0.038286	842.28	3.474859

Probe 1a				Probe 1a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
90	0.349875	1189.58	1.361359	90	0.046507	1023.14	4.220992
91	0.346670	1178.68	1.348888	91	0.050493	1110.86	4.582853
92	0.366166	1244.96	1.424744	92	0.048367	1064.07	4.389849
93	0.363722	1236.65	1.415235	93	0.053085	1167.88	4.818087
94	0.378987	1288.56	1.474631	94	0.083191	1830.19	7.550491

Probe 1b				Probe 1b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.278089	945.50	1.082040	1	0.088060	1937.33	7.992483
2	0.247997	843.19	0.964950	2	0.057127	1256.80	5.184929
3	0.292304	993.83	1.137351	3	0.063702	1401.44	5.781670
4	0.316217	1075.14	1.230395	4	0.064501	1419.03	5.854231
5	0.283830	965.02	1.104376	5	0.069847	1536.63	6.339393
6	0.312023	1060.88	1.214074	6	0.073459	1616.10	6.667261
7	0.308673	1049.49	1.201043	7	0.069292	1524.42	6.289028
8	0.317473	1079.41	1.235283	8	0.065276	1436.07	5.924519
9	0.281096	955.73	1.093741	9	0.055595	1223.08	5.045843
10	0.374457	1273.15	1.457006	10	0.066141	1455.11	6.003061
11	0.243362	827.43	0.946918	11	0.052843	1162.54	4.796061
12	0.228956	778.45	0.890863	12	0.056900	1251.80	5.164339
13	0.253601	862.24	0.986756	13	0.046503	1023.06	4.220661
14	0.216393	735.74	0.841980	14	0.037875	833.25	3.437595
15	0.233148	792.70	0.907173	15	0.029990	659.78	2.721931
16	0.254112	863.98	0.988745	16	0.030480	670.55	2.766383
17	0.283522	963.98	1.103181	17	0.023075	507.66	2.094357
18	0.285904	972.07	1.112447	18	0.017962	395.16	1.630235
19	0.258896	880.25	1.007360	19	0.017565	386.43	1.594220
20	0.304259	1034.48	1.183868	20	0.023199	510.38	2.105575
21	0.323657	1100.44	1.259345	21	0.023966	527.24	2.175154
22	0.366101	1244.74	1.424492	22	0.033536	737.80	3.043789
23	0.305231	1037.79	1.187650	23	0.035637	784.01	3.234447
24	0.320456	1089.55	1.246887	24	0.043223	950.92	3.923018
25	0.333112	1132.58	1.296134	25	0.037126	816.78	3.369646
26	0.340554	1157.88	1.325090	26	0.045549	1002.08	4.134114
27	0.339440	1154.10	1.320756	27	0.033183	730.02	3.011712
28	0.368306	1252.24	1.433072	28	0.031351	689.73	2.845477
29	0.343049	1166.37	1.334796	29	0.036147	795.23	3.280739
30	0.377629	1283.94	1.469346	30	0.039763	874.79	3.608975
31	0.341655	1161.63	1.329374	31	0.029094	640.07	2.640599
32	0.322433	1096.27	1.254580	32	0.030645	674.19	2.781381
33	0.298779	1015.85	1.162542	33	0.027515	605.32	2.497262
34	0.315997	1074.39	1.229537	34	0.033975	747.44	3.083576
35	0.326794	1111.10	1.271548	35	0.047427	1043.40	4.304550
36	0.371624	1263.52	1.445981	36	0.061095	1344.10	5.545091
37	0.451581	1535.38	1.757095	37	0.047305	1040.72	4.293491

Probe 1b				Probe 1b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
38	0.435156	1479.53	1.693184	38	0.086244	1897.37	7.827621
39	0.264721	900.05	1.030024	39	0.083644	1840.18	7.591679
40	0.263618	896.30	1.025733	40	0.063514	1397.31	5.764634
41	0.381433	1296.87	1.484150	41	0.065134	1432.96	5.911685
42	0.408103	1387.55	1.587921	42	0.073995	1627.88	6.715862
43	0.293149	996.71	1.140639	43	0.055408	1218.97	5.028897
44	0.422198	1435.47	1.642766	44	0.081602	1795.25	7.406344
45	0.356252	1211.26	1.386172	45	0.092299	2030.57	8.377144
46	0.300278	1020.95	1.168377	46	0.069144	1521.16	6.275588
47	0.354564	1205.52	1.379600	47	0.076334	1679.35	6.928201
48	0.339516	1154.36	1.321052	48	0.069606	1531.33	6.317521
49	0.303936	1033.38	1.182611	49	0.061664	1356.60	5.596669
50	0.358008	1217.23	1.393004	50	0.058682	1291.00	5.326026
51	0.282124	959.22	1.097738	51	0.053325	1173.14	4.839803
52	0.282153	959.32	1.097854	52	0.051325	1129.16	4.658359
53	0.354961	1206.87	1.381146	53	0.055137	1213.01	5.004302
54	0.382658	1301.04	1.488915	54	0.077539	1705.86	7.037530
55	0.346347	1177.58	1.347629	55	0.059589	1310.96	5.408387
56	0.340555	1157.89	1.325092	56	0.048914	1076.10	4.439476
57	0.315547	1072.86	1.227789	57	0.035889	789.56	3.257351
58	0.355445	1208.51	1.383032	58	0.039522	869.48	3.587070
59	0.367909	1250.89	1.431529	59	0.046434	1021.54	4.214377
60	0.333042	1132.34	1.295859	60	0.040546	892.01	3.679981
61	0.377800	1284.52	1.470014	61	0.051213	1126.69	4.648164

Probe 2a				Probe 2a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.405849	1379.88	1.579149	1	0.092278	2030.12	8.375279
2	0.417706	1420.20	1.625287	2	0.080567	1772.48	7.312377
3	0.407137	1384.27	1.584163	3	0.101353	2229.77	9.198929
4	0.437911	1488.90	1.703903	4	0.106170	2335.73	9.636097
5	0.458353	1558.40	1.783442	5	0.132371	2912.15	12.014135
6	0.443406	1507.58	1.725284	6	0.127638	2808.04	11.584608
7	0.417459	1419.36	1.624324	7	0.114785	2525.28	10.418060
8	0.396118	1346.80	1.541288	8	0.096608	2125.37	8.768256
9	0.397054	1349.98	1.544930	9	0.098306	2162.73	8.922368
10	0.398181	1353.82	1.549317	10	0.105079	2311.73	9.537073
11	0.403459	1371.76	1.569851	11	0.092035	2024.77	8.353206
12	0.404303	1374.63	1.573136	12	0.091752	2018.54	8.327503
13	0.437513	1487.55	1.702356	13	0.109432	2407.50	9.932171
14	0.439140	1493.07	1.708684	14	0.102937	2264.62	9.342720
15	0.430616	1464.09	1.675519	15	0.095440	2099.69	8.662291
16	0.420600	1430.04	1.636546	16	0.102387	2252.51	9.292756
17	0.402488	1368.46	1.566074	17	0.099409	2187.00	9.022520

Probe 2a				Probe 2a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
18	0.406453	1381.94	1.581502	18	0.090582	1992.81	8.221384
19	0.406664	1382.66	1.582324	19	0.099166	2181.65	9.000447
20	0.424462	1443.17	1.651575	20	0.094354	2075.79	8.563694
21	0.386368	1313.65	1.503352	21	0.090673	1994.82	8.229643
22	0.403201	1370.88	1.568849	22	0.098722	2171.88	8.960140
23	0.427870	1454.76	1.664833	23	0.101442	2231.73	9.207039
24	0.417319	1418.88	1.623780	24	0.097164	2137.62	8.818762
25	0.401915	1366.51	1.563843	25	0.067503	1485.07	6.126695
26	0.389367	1323.85	1.515019	26	0.061757	1358.65	5.605127
27	0.383140	1302.68	1.490793	27	0.062385	1372.47	5.662130
28	0.333417	1133.62	1.297320	28	0.058006	1276.13	5.264673
29	0.390904	1329.07	1.520998	29	0.087647	1928.24	7.954988
30	0.415824	1413.80	1.617963	30	0.112353	2471.78	10.197349
31	0.385112	1309.38	1.498463	31	0.080028	1760.63	7.263485
32	0.355241	1207.82	1.382237	32	0.055356	1217.84	5.024200
33	0.325557	1106.89	1.266736	33	0.045575	1002.65	4.136457
34	0.353509	1201.93	1.375498	34	0.069816	1535.94	6.336549
35	0.346964	1179.68	1.350029	35	0.129289	2844.37	11.734482
36	0.372186	1265.43	1.448168	36	0.079047	1739.04	7.174415
37	0.373693	1270.55	1.454031	37	0.085641	1884.11	7.772924
38	0.379877	1291.58	1.478095	38	0.081797	1799.54	7.424029
39	0.370829	1260.82	1.442890	39	0.081520	1793.43	7.398839
40	0.396482	1348.04	1.542705	40	0.079819	1756.03	7.244514
41	0.381106	1295.76	1.482876	41	0.086656	1906.44	7.865032
42	0.409842	1393.46	1.594688	42	0.091096	2004.10	8.267958
43	0.401739	1365.91	1.563157	43	0.102378	2252.31	9.291938
44	0.356253	1211.26	1.386173	44	0.107587	2366.91	9.764720
45	0.325955	1108.25	1.268286	45	0.097041	2134.91	8.807613
46	0.288592	981.21	1.122907	46	0.117180	2577.96	10.635395
47	0.229412	780.00	0.892636	47	0.148527	3267.59	13.480494
48	0.289913	985.70	1.128045	48	0.122600	2697.21	11.127374
49	0.258060	877.40	1.004107	49	0.077668	1708.70	7.049257
50	0.274585	933.59	1.068406	50	0.077219	1698.82	7.008490
51	0.300092	1020.31	1.167653	51	0.067274	1480.02	6.105837
52	0.276738	940.91	1.076781	52	0.056594	1245.07	5.136538
53	0.281813	958.17	1.096530	53	0.027884	613.45	2.530801
54	0.290683	988.32	1.131044	54	0.053387	1174.52	4.845514
55	0.277145	942.29	1.078365	55	0.026354	579.80	2.391965
56	0.284438	967.09	1.106744	56	0.060913	1340.09	5.528561
57	0.299088	1016.90	1.163746	57	0.071965	1583.23	6.531640
58	0.293413	997.60	1.141665	58	0.061719	1357.82	5.601696
59	0.281858	958.32	1.096703	59	0.055070	1211.53	4.998201
60	0.317626	1079.93	1.235877	60	0.027546	606.02	2.500155
61	0.350436	1191.48	1.363540	61	0.032833	722.32	2.979952
62	0.369528	1256.39	1.437826	62	0.039037	858.82	3.543092
63	0.357877	1216.78	1.392492	63	0.038549	848.07	3.498716
64	0.332689	1131.14	1.294485	64	0.039354	865.79	3.571809
65	0.341653	1161.62	1.329365	65	0.040836	898.40	3.706368

Probe 2a				Probe 2a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
66	0.321277	1092.34	1.250084	66	0.041270	907.93	3.745691
67	0.313742	1066.72	1.220766	67	0.037576	826.68	3.410487
68	0.336118	1142.80	1.307829	68	0.034668	762.70	3.146520
69	0.318960	1084.46	1.241068	69	0.031030	682.66	2.816332
70	0.302238	1027.61	1.176004	70	0.031133	684.93	2.825689
71	0.292915	995.91	1.139725	71	0.028405	624.92	2.578113
72	0.293827	999.01	1.143274	72	0.030491	670.80	2.767410
73	0.285356	970.21	1.110316	73	0.035249	775.48	3.199260
74	0.285361	970.23	1.110334	74	0.035101	772.22	3.185791
75	0.292091	993.11	1.136519	75	0.030674	674.84	2.784055
76	0.296334	1007.54	1.153032	76	0.049040	1078.88	4.450918
77	0.318775	1083.84	1.240348	77	0.041318	909.00	3.750101
78	0.319945	1087.81	1.244900	78	0.044490	978.78	4.037990
79	0.315835	1073.84	1.228909	79	0.040780	897.16	3.701249
80	0.316927	1077.55	1.233157	80	0.036727	808.00	3.333428
81	0.312253	1061.66	1.214969	81	0.040558	892.28	3.681134
82	0.299572	1018.55	1.165630	82	0.038899	855.78	3.530519
83	0.292844	995.67	1.139451	83	0.034397	756.73	3.121899
84	0.302238	1027.61	1.176003	84	0.033226	730.96	3.015599
85	0.308933	1050.37	1.202054	85	0.035241	775.31	3.198541
86	0.315138	1071.47	1.226197	86	0.040522	891.49	3.677867
87	0.304832	1036.43	1.186094	87	0.043594	959.07	3.956676
88	0.289359	983.82	1.125890	88	0.040595	893.08	3.684416
89	0.277483	943.44	1.079680	89	0.037816	831.94	3.432199
90	0.259721	883.05	1.010569	90	0.034847	766.63	3.162753
91	0.251885	856.41	0.980079	91	0.034042	748.93	3.089712
92	0.263531	896.00	1.025393	92	0.055757	1226.66	5.060607

Probe 2b				Probe 2b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.310007	1054.02	1.206232	1	0.051542	1133.91	4.677982
2	0.357994	1217.18	1.392950	2	0.049744	1094.36	4.514816
3	0.310149	1054.51	1.206784	3	0.038974	857.43	3.537325
4	0.351913	1196.50	1.369287	4	0.038491	846.80	3.493474
5	0.379417	1290.02	1.476306	5	0.046392	1020.61	4.210554
6	0.334089	1135.90	1.299933	6	0.049464	1088.20	4.489401
7	0.287419	977.22	1.118341	7	0.044590	980.97	4.047018
8	0.295241	1003.82	1.148778	8	0.046984	1033.64	4.264317
9	0.277744	944.33	1.080697	9	0.040017	880.37	3.631989
10	0.362769	1233.41	1.411526	10	0.049474	1088.44	4.490369
11	0.249885	849.61	0.972299	11	0.043933	966.52	3.987410
12	0.290654	988.22	1.130928	12	0.046274	1018.02	4.199850
13	0.325303	1106.03	1.265748	13	0.054423	1197.30	4.939484
14	0.277139	942.27	1.078345	14	0.046295	1018.49	4.201799

Probe 2b				Probe 2b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
15	0.311603	1059.45	1.212442	15	0.050402	1108.84	4.574532
16	0.336085	1142.69	1.307700	16	0.046046	1013.01	4.179171
17	0.352426	1198.25	1.371282	17	0.058940	1296.69	5.349501
18	0.225688	767.34	0.878148	18	0.056950	1252.90	5.168837
19	0.219190	745.25	0.852864	19	0.041119	904.62	3.732008
20	0.282554	960.68	1.099411	20	0.061823	1360.10	5.611096
21	0.286328	973.51	1.114096	21	0.046747	1028.42	4.242781
22	0.220834	750.84	0.859261	22	0.016640	366.09	1.510312
23	0.326588	1110.40	1.270749	23	0.025760	566.73	2.338042
24	0.192953	656.04	0.750777	24	0.020836	458.38	1.891072
25	0.225935	768.18	0.879108	25	0.030352	667.75	2.754806
26	0.222539	756.63	0.865895	26	0.019614	431.50	1.780176
27	0.222759	757.38	0.866751	27	0.024095	530.08	2.186854
28	0.241169	819.97	0.938382	28	0.027298	600.55	2.477564
29	0.288262	980.09	1.121621	29	0.027692	609.22	2.513347
30	0.260218	884.74	1.012504	30	0.022563	496.38	2.047826
31	0.262822	893.60	1.022637	31	0.031682	697.00	2.875476
32	0.344216	1170.34	1.339339	32	0.046501	1023.02	4.220490
33	0.377119	1282.21	1.467364	33	0.054252	1193.54	4.923977
34	0.279404	949.97	1.087156	34	0.040428	889.43	3.669337
35	0.338203	1149.89	1.315940	35	0.048766	1072.84	4.426028
36	0.344083	1169.88	1.338821	36	0.044480	978.55	4.037037
37	0.475173	1615.59	1.848888	37	0.058298	1282.56	5.291239
38	0.310158	1054.54	1.206821	38	0.041228	907.02	3.741919
39	0.349851	1189.49	1.361263	39	0.041927	922.39	3.805350
40	0.385666	1311.26	1.500618	40	0.040608	893.37	3.685627
41	0.360350	1225.19	1.402114	41	0.033441	735.71	3.035177
42	0.328282	1116.16	1.277341	42	0.036727	807.99	3.333375
43	0.252134	857.26	0.981051	43	0.036626	805.78	3.324257
44	0.265070	901.24	1.031381	44	0.035752	786.53	3.244857
45	0.278791	947.89	1.084770	45	0.040701	895.42	3.694080
46	0.320923	1091.14	1.248704	46	0.043343	953.55	3.933874
47	0.299906	1019.68	1.166929	47	0.045513	1001.29	4.130818
48	0.315280	1071.95	1.226749	48	0.038071	837.57	3.455413
49	0.371736	1263.90	1.446419	49	0.037942	834.73	3.443699
50	0.323682	1100.52	1.259442	50	0.032849	722.68	2.981439
51	0.311032	1057.51	1.210220	51	0.031457	692.05	2.855081
52	0.316455	1075.95	1.231322	52	0.028833	634.32	2.616909
53	0.305950	1040.23	1.190444	53	0.029588	650.93	2.685422
54	0.272189	925.44	1.059082	54	0.036200	796.40	3.285552

Probe 3a				Probe 3a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.366542	1246.24	1.426208	1	0.104398	2296.75	9.475282
2	0.343056	1166.39	1.334824	2	0.098769	2172.92	8.964414
3	0.346946	1179.62	1.349961	3	0.112588	2476.93	10.218607
4	0.353346	1201.38	1.374864	4	0.124371	2736.16	11.288049
5	0.348449	1184.73	1.355808	5	0.102981	2265.59	9.346736
6	0.370266	1258.90	1.440699	6	0.104487	2298.71	9.483349
7	0.365954	1244.24	1.423922	7	0.102212	2248.66	9.276872
8	0.363673	1236.49	1.415044	8	0.114468	2518.30	10.389300
9	0.330963	1125.28	1.287773	9	0.107872	2373.19	9.790635
10	0.352374	1198.07	1.371081	10	0.110035	2420.77	9.986904
11	0.356818	1213.18	1.388372	11	0.103102	2268.23	9.357634
12	0.363159	1234.74	1.413046	12	0.095315	2096.93	8.650917
13	0.353542	1202.04	1.375624	13	0.094682	2083.00	8.593454
14	0.354308	1204.65	1.378605	14	0.102385	2252.48	9.292625
15	0.343980	1169.53	1.338419	15	0.104106	2290.33	9.448794
16	0.302781	1029.45	1.178113	16	0.093359	2053.89	8.473367
17	0.284934	968.77	1.108671	17	0.130818	2877.99	11.873207
18	0.243019	826.27	0.945584	18	0.187938	4134.64	17.057512
19	0.205895	700.04	0.801134	19	0.157660	3468.52	14.309422
20	0.195006	663.02	0.758764	20	0.077578	1706.71	7.041051
21	0.264344	898.77	1.028557	21	0.051068	1123.49	4.634968
22	0.333359	1133.42	1.297092	22	0.045287	996.31	4.110294
23	0.337853	1148.70	1.314581	23	0.043344	953.57	3.933969
24	0.338927	1152.35	1.318758	24	0.053322	1173.07	4.839538
25	0.328859	1118.12	1.279585	25	0.054898	1207.76	4.982633
26	0.340986	1159.35	1.326770	26	0.047653	1048.36	4.325035
27	0.368001	1251.20	1.431886	27	0.043319	953.02	3.931714
28	0.334062	1135.81	1.299828	28	0.045640	1004.08	4.142328
29	0.355077	1207.26	1.381598	29	0.050218	1104.80	4.557858
30	0.366266	1245.30	1.425132	30	0.042120	926.64	3.822848
31	0.356563	1212.32	1.387382	31	0.040702	895.44	3.694147
32	0.336431	1143.87	1.309048	32	0.039691	873.20	3.602397
33	0.314267	1068.51	1.222808	33	0.053421	1175.27	4.848601
34	0.322132	1095.25	1.253408	34	0.062022	1364.48	5.629192
35	0.317832	1080.63	1.236678	35	0.056208	1236.57	5.101496
36	0.344100	1169.94	1.338888	36	0.050030	1100.66	4.540792
37	0.315690	1073.35	1.228343	37	0.043153	949.36	3.916615
38	0.293613	998.28	1.142442	38	0.032840	722.48	2.980592
39	0.314739	1070.11	1.224643	39	0.030788	677.35	2.794399
40	0.367852	1250.70	1.431306	40	0.034499	758.97	3.131151
41	0.356558	1212.30	1.387360	41	0.030725	675.96	2.788683
42	0.316160	1074.94	1.230171	42	0.037883	833.43	3.438309
43	0.342876	1165.78	1.334126	43	0.051035	1122.78	4.632044
44	0.355981	1210.33	1.385114	44	0.042364	932.01	3.845028
45	0.352617	1198.90	1.372026	45	0.030979	681.54	2.811719
46	0.376310	1279.45	1.464216	46	0.038452	845.94	3.489954
47	0.367818	1250.58	1.431175	47	0.042651	938.32	3.871033
48	0.378468	1286.79	1.472611	48	0.048119	1058.63	4.367384

Probe 3a				Probe 3a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
49	0.397690	1352.15	1.547404	49	0.042650	938.29	3.870933
50	0.380455	1293.55	1.480345	50	0.038492	846.83	3.493627
51	0.379525	1290.39	1.476726	51	0.038266	841.85	3.473054
52	0.379495	1290.28	1.476609	52	0.048993	1077.84	4.446641
53	0.368203	1251.89	1.432672	53	0.051631	1135.88	4.686074
54	0.353915	1203.31	1.377076	54	0.049275	1084.05	4.472251
55	0.371694	1263.76	1.446255	55	0.056647	1246.23	5.141343
56	0.410392	1395.33	1.596829	56	0.065553	1442.17	5.949678
57	0.425487	1446.65	1.655560	57	0.062058	1365.28	5.632483
58	0.412114	1401.19	1.603527	58	0.046831	1030.27	4.250399
59	0.377999	1285.20	1.470787	59	0.037332	821.30	3.388295
60	0.351564	1195.32	1.367931	60	0.035265	775.83	3.200718
61	0.330692	1124.35	1.286718	61	0.044332	975.31	4.023664
62	0.348849	1186.09	1.357367	62	0.055821	1228.07	5.066400
63	0.324605	1103.66	1.263032	63	0.042287	930.32	3.838029
64	0.359786	1223.27	1.399919	64	0.048851	1074.73	4.433808
65	0.368120	1251.61	1.432347	65	0.066030	1452.67	5.992999
66	0.383911	1305.30	1.493792	66	0.067554	1486.18	6.131270
67	0.358651	1219.41	1.395503	67	0.065725	1445.95	5.965279
68	0.367331	1248.92	1.429277	68	0.062596	1377.12	5.681337
69	0.376904	1281.48	1.466528	69	0.062614	1377.50	5.682884
70	0.386352	1313.60	1.503290	70	0.059055	1299.21	5.359922
71	0.361120	1227.81	1.405111	71	0.055202	1214.45	5.010232
72	0.370513	1259.74	1.441658	72	0.060395	1328.70	5.481565
73	0.388548	1321.06	1.511833	73	0.050266	1105.85	4.562185
74	0.381763	1297.99	1.485432	74	0.055605	1223.31	5.046768
75	0.352834	1199.64	1.372872	75	0.058130	1278.86	5.275940
76	0.384733	1308.09	1.496989	76	0.065578	1442.71	5.951927
77	0.356930	1213.56	1.388808	77	0.056574	1244.63	5.134750
78	0.337216	1146.53	1.312102	78	0.052027	1144.59	4.722038
79	0.393808	1338.95	1.532300	79	0.070008	1540.18	6.354019
80	0.378224	1285.96	1.471664	80	0.071297	1568.53	6.470981
81	0.377363	1283.03	1.468312	81	0.077475	1704.45	7.031739
82	0.364816	1240.38	1.419493	82	0.079127	1740.80	7.181682
83	0.374941	1274.80	1.458887	83	0.077562	1706.35	7.039586
84	0.346445	1177.91	1.348009	84	0.060643	1334.14	5.504005
85	0.328913	1118.30	1.279794	85	0.065024	1430.53	5.901671
86	0.311505	1059.12	1.212062	86	0.059666	1312.65	5.415366
87	0.302140	1027.28	1.175620	87	0.056013	1232.29	5.083840
88	0.316476	1076.02	1.231404	88	0.059665	1312.62	5.415242
89	0.323231	1098.98	1.257684	89	0.053438	1175.65	4.850143
90	0.312603	1062.85	1.216333	90	0.061865	1361.02	5.614909

Probe 3b				Probe 3b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.341495	1161.08	1.328752	1	0.069976	1539.46	6.351081
2	0.334447	1137.12	1.301328	2	0.066281	1458.18	6.015748
3	0.368495	1252.88	1.433807	3	0.060419	1329.21	5.483668
4	0.391021	1329.47	1.521457	4	0.077706	1709.53	7.052689
5	0.391373	1330.67	1.522826	5	0.073749	1622.48	6.693566
6	0.455425	1548.44	1.772049	6	0.099245	2183.39	9.007622
7	0.450627	1532.13	1.753382	7	0.129079	2839.73	11.715359
8	0.489461	1664.17	1.904482	8	0.132507	2915.15	12.026495
9	0.458616	1559.29	1.784466	9	0.126294	2778.47	11.462602
10	0.447197	1520.47	1.740034	10	0.097972	2155.39	8.892097
11	0.389316	1323.68	1.514822	11	0.109437	2407.62	9.932671
12	0.392974	1336.11	1.529056	12	0.111662	2456.57	10.134598
13	0.451781	1536.06	1.757871	13	0.100784	2217.24	9.147248
14	0.432182	1469.42	1.681614	14	0.086568	1904.49	7.856991
15	0.412023	1400.88	1.603174	15	0.078353	1723.77	7.111444
16	0.435308	1480.05	1.693776	16	0.089514	1969.32	8.124452
17	0.379133	1289.05	1.475199	17	0.068898	1515.75	6.253242
18	0.422098	1435.13	1.642376	18	0.091624	2015.74	8.315949
19	0.424434	1443.08	1.651466	19	0.081116	1784.54	7.362164
20	0.414935	1410.78	1.614506	20	0.082207	1808.56	7.461238
21	0.400733	1362.49	1.559245	21	0.076881	1691.38	6.977810
22	0.417242	1418.62	1.623481	22	0.080998	1781.97	7.351527
23	0.413741	1406.72	1.609859	23	0.082292	1810.43	7.468975
24	0.372903	1267.87	1.450959	24	0.067960	1495.11	6.168113
25	0.386498	1314.09	1.503858	25	0.076758	1688.69	6.966698
26	0.367476	1249.42	1.429842	26	0.074619	1641.62	6.772543
27	0.345935	1176.18	1.346026	27	0.075789	1667.36	6.878723
28	0.384698	1307.97	1.496853	28	0.075376	1658.26	6.841192
29	0.377301	1282.82	1.468071	29	0.078653	1730.37	7.138651
30	0.358918	1220.32	1.396543	30	0.076036	1672.80	6.901155
31	0.348750	1185.75	1.356981	31	0.070683	1555.03	6.415284
32	0.393774	1338.83	1.532166	32	0.076016	1672.35	6.899290
33	0.366294	1245.40	1.425243	33	0.073123	1608.71	6.636772
34	0.372861	1267.73	1.450797	34	0.084213	1852.69	7.643307
35	0.354507	1205.32	1.379381	35	0.079165	1741.62	7.185087
36	0.354018	1203.66	1.377479	36	0.075451	1659.93	6.848063
37	0.384439	1307.09	1.495844	37	0.083448	1835.86	7.573864
38	0.310373	1055.27	1.207657	38	0.067509	1485.20	6.127198
39	0.280234	952.80	1.090385	39	0.079186	1742.08	7.186989
40	0.288931	982.37	1.124226	40	0.102933	2264.53	9.342334
41	0.291952	992.64	1.135982	41	0.157489	3464.77	14.293942
42	0.261117	887.80	1.016002	42	0.228446	5025.81	20.734043
43	0.307195	1044.46	1.195289	43	0.060440	1329.68	5.485604
44	0.342867	1165.75	1.334090	44	0.040612	893.45	3.685961
45	0.333932	1135.37	1.299322	45	0.036678	806.92	3.328944
46	0.333516	1133.96	1.297706	46	0.038594	849.07	3.502838
47	0.329390	1119.93	1.281652	47	0.044739	984.26	4.060590
48	0.355467	1208.59	1.383114	48	0.047974	1055.42	4.354142

Probe 3b				Probe 3b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
49	0.297325	1010.91	1.156888	49	0.051252	1127.55	4.651720
50	0.317566	1079.72	1.235644	50	0.069159	1521.50	6.276988
51	0.328162	1115.75	1.276872	51	0.054461	1198.13	4.942922
52	0.345447	1174.52	1.344127	52	0.042769	940.91	3.881744
53	0.347742	1182.32	1.353056	53	0.041200	906.41	3.739395
54	0.271234	922.20	1.055366	54	0.031389	690.55	2.848873
55	0.327253	1112.66	1.273336	55	0.031217	686.77	2.833284
56	0.317734	1080.30	1.236298	56	0.031459	692.11	2.855305
57	0.296800	1009.12	1.154845	57	0.028181	619.98	2.557719
58	0.301071	1023.64	1.171460	58	0.024167	531.68	2.193463
59	0.333615	1134.29	1.298090	59	0.028361	623.94	2.574061
60	0.319538	1086.43	1.243317	60	0.035875	789.26	3.256090
61	0.327043	1111.95	1.272519	61	0.047366	1042.06	4.299023
62	0.295260	1003.88	1.148852	62	0.043900	965.81	3.984461
63	0.333199	1132.88	1.296472	63	0.032286	710.30	2.930344
64	0.336080	1142.67	1.307682	64	0.029909	657.99	2.714559
65	0.376904	1281.47	1.466526	65	0.033078	727.71	3.002187
66	0.391748	1331.94	1.524284	66	0.031236	687.19	2.835025
67	0.366107	1244.76	1.424516	67	0.027472	604.37	2.493352
68	0.399976	1359.92	1.556298	68	0.028635	629.98	2.598978
69	0.411459	1398.96	1.600978	69	0.039719	873.83	3.604988
70	0.409335	1391.74	1.592717	70	0.047508	1045.18	4.311902
71	0.418330	1422.32	1.627716	71	0.040905	899.91	3.712591
72	0.401203	1364.09	1.561075	72	0.039694	873.28	3.602724
73	0.391566	1331.32	1.523574	73	0.045564	1002.41	4.135452
74	0.379267	1289.51	1.475720	74	0.050757	1116.66	4.606813
75	0.357413	1215.20	1.390688	75	0.050734	1116.14	4.604669
76	0.374545	1273.45	1.457349	76	0.044936	988.59	4.078433
77	0.393063	1336.42	1.529403	77	0.071321	1569.07	6.473206
78	0.402889	1369.82	1.567634	78	0.066479	1462.55	6.033757
79	0.365202	1241.69	1.420993	79	0.067245	1479.38	6.103217
80	0.323164	1098.76	1.257425	80	0.057157	1257.44	5.187604
81	0.312185	1061.43	1.214706	81	0.064070	1409.53	5.815043
82	0.322082	1095.08	1.253214	82	0.042338	931.43	3.842636
83	0.339919	1155.72	1.322618	83	0.047103	1036.26	4.275096
84	0.351328	1194.52	1.367012	84	0.045686	1005.10	4.146564
85	0.384527	1307.39	1.496189	85	0.057679	1268.93	5.234991
86	0.332953	1132.04	1.295512	86	0.050980	1121.56	4.626999
87	0.305114	1037.39	1.187195	87	0.052365	1152.03	4.752735
88	0.283045	962.35	1.101322	88	0.054711	1203.64	4.965638
89	0.259806	883.34	1.010902	89	0.051102	1124.24	4.638085
90	0.283756	964.77	1.104090	90	0.058211	1280.65	5.283352

Probe 4a				Probe 4a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.387491	1317.47	1.507719	1	0.080160	1763.52	7.275424
2	0.395161	1343.55	1.537566	2	0.078787	1733.31	7.150779
3	0.366008	1244.43	1.424129	3	0.077757	1710.64	7.057285
4	0.370983	1261.34	1.443488	4	0.065852	1448.74	5.976816
5	0.370270	1258.92	1.440715	5	0.062591	1377.00	5.680847
6	0.384712	1308.02	1.496909	6	0.065184	1434.05	5.916212
7	0.387226	1316.57	1.506689	7	0.064528	1419.61	5.856604
8	0.373561	1270.11	1.453520	8	0.061704	1357.49	5.600357
9	0.390397	1327.35	1.519029	9	0.070070	1541.53	6.359619
10	0.405996	1380.39	1.579724	10	0.074523	1639.51	6.763815
11	0.371983	1264.74	1.447380	11	0.062437	1373.61	5.666861
12	0.384252	1306.46	1.495119	12	0.058108	1278.37	5.273914
13	0.392500	1334.50	1.527212	13	0.052338	1151.44	4.750279
14	0.394628	1341.73	1.535490	14	0.059191	1302.20	5.372227
15	0.386117	1312.80	1.502375	15	0.059132	1300.90	5.366870
16	0.388496	1320.89	1.511632	16	0.065871	1449.17	5.978563
17	0.403451	1371.73	1.569820	17	0.082085	1805.88	7.450170
18	0.434611	1477.68	1.691063	18	0.116747	2568.44	10.596146
19	0.368031	1251.30	1.432001	19	0.091849	2020.69	8.336366
20	0.356586	1212.39	1.387468	20	0.086808	1909.78	7.878838
21	0.346775	1179.04	1.349296	21	0.069105	1520.31	6.272059
22	0.342371	1164.06	1.332158	22	0.064389	1416.55	5.844004
23	0.334829	1138.42	1.302812	23	0.062819	1382.01	5.701502
24	0.350039	1190.13	1.361997	24	0.080880	1779.37	7.340814
25	0.336090	1142.71	1.307721	25	0.071848	1580.65	6.520980
26	0.342106	1163.16	1.331128	26	0.062346	1371.60	5.658566
27	0.355864	1209.94	1.384662	27	0.070877	1559.30	6.432913
28	0.339899	1155.66	1.322539	28	0.085694	1885.27	7.777702
29	0.338671	1151.48	1.317764	29	0.077083	1695.83	6.996152
30	0.193130	656.64	0.751464	30	0.088643	1950.15	8.045361
31	0.347836	1182.64	1.353423	31	0.034671	762.76	3.146780
32	0.356895	1213.44	1.388673	32	0.034188	752.14	3.102961
33	0.362779	1233.45	1.411568	33	0.035065	771.43	3.182562
34	0.362184	1231.43	1.409251	34	0.035621	783.66	3.233002
35	0.351418	1194.82	1.367362	35	0.035054	771.19	3.181567
36	0.351032	1193.51	1.365859	36	0.032904	723.89	2.986403
37	0.340938	1159.19	1.326584	37	0.031375	690.26	2.847672
38	0.336720	1144.85	1.310173	38	0.032381	712.37	2.938907
39	0.349001	1186.60	1.357957	39	0.033965	747.22	3.082663
40	0.363679	1236.51	1.415067	40	0.038321	843.06	3.478069
41	0.342151	1163.31	1.331302	41	0.065186	1434.08	5.916330
42	0.361584	1229.38	1.406915	42	0.119153	2621.37	10.814481
43	0.330015	1122.05	1.284081	43	0.064696	1423.32	5.871914
44	0.336327	1143.51	1.308641	44	0.029344	645.58	2.663337
45	0.327914	1114.91	1.275907	45	0.027062	595.36	2.456148
46	0.349777	1189.24	1.360978	46	0.028268	621.89	2.565614
47	0.388572	1321.14	1.511925	47	0.086960	1913.11	7.892578
48	0.421806	1434.14	1.641238	48	0.159919	3518.21	14.514442

Probe 4a				Probe 4a			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
49	0.420744	1430.53	1.637107	49	0.133515	2937.33	12.118017
50	0.398295	1354.20	1.549760	50	0.111648	2456.26	10.133325
51	0.398118	1353.60	1.549070	51	0.082029	1804.64	7.445080
52	0.368659	1253.44	1.434447	52	0.079269	1743.91	7.194526
53	0.386303	1313.43	1.503099	53	0.032867	723.07	2.983038
54	0.380452	1293.54	1.480332	54	0.036852	810.74	3.344724
55	0.382740	1301.32	1.489234	55	0.038249	841.48	3.471519
56	0.370108	1258.37	1.440085	56	0.037724	829.93	3.423886
57	0.365071	1241.24	1.420484	57	0.122825	2702.16	11.147804
58	0.395585	1344.99	1.539214	58	0.159671	3512.76	14.491927
59	0.405836	1379.84	1.579101	59	0.053607	1179.35	4.865423
60	0.423970	1441.50	1.649661	60	0.096497	2122.94	8.758233
61	0.463818	1576.98	1.804707	61	0.060505	1331.11	5.491503
62	0.378051	1285.37	1.470988	62	0.036251	797.52	3.290161
63	0.373223	1268.96	1.452204	63	0.043561	958.35	3.953679
64	0.392852	1335.70	1.528582	64	0.040451	889.92	3.671393
65	0.409427	1392.05	1.593075	65	0.041603	915.27	3.775944
66	0.362645	1232.99	1.411046	66	0.038901	855.82	3.530694
67	0.374978	1274.93	1.459034	67	0.042343	931.55	3.843129
68	0.386234	1313.19	1.502828	68	0.041611	915.45	3.776689
69	0.390513	1327.74	1.519478	69	0.043875	965.26	3.982189
70	0.411894	1400.44	1.602670	70	0.073008	1606.18	6.626301
71	0.387195	1316.46	1.506567	71	0.069183	1522.03	6.279158
72	0.392896	1335.85	1.528752	72	0.075951	1670.91	6.893373
73	0.359183	1221.22	1.397574	73	0.038116	838.54	3.459416
74	0.356081	1210.68	1.385504	74	0.041177	905.90	3.737294
75	0.358539	1219.03	1.395070	75	0.041866	921.05	3.799817
76	0.362342	1231.96	1.409865	76	0.042130	926.86	3.823770
77	0.339098	1152.93	1.319424	77	0.041459	912.10	3.762866
78	0.368257	1252.07	1.432882	78	0.084110	1850.42	7.633947
79	0.365768	1243.61	1.423195	79	0.040038	880.83	3.633892
80	0.326498	1110.09	1.270396	80	0.037623	827.70	3.414709
81	0.346103	1176.75	1.346681	81	0.039590	870.99	3.593273
82	0.398199	1353.88	1.549386	82	0.045374	998.23	4.118201
83	0.407444	1385.31	1.585356	83	0.042917	944.16	3.895164
84	0.379574	1290.55	1.476917	84	0.040004	880.09	3.630824
85	0.386153	1312.92	1.502514	85	0.039781	875.19	3.610613
86	0.388943	1322.41	1.513369	86	0.073555	1618.22	6.675994
87	0.305334	1038.14	1.188049	87	0.031951	702.91	2.899872
88	0.287568	977.73	1.118920	88	0.035137	773.02	3.189085
89	0.290344	987.17	1.129724	89	0.059338	1305.43	5.385575
90	0.264607	899.66	1.029579	90	0.086456	1902.03	7.846855

Probe 4b Sr/Ca				Probe 4b Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.326694	1110.76	1.271160	1	0.071985	1583.67	6.533454
2	0.380743	1294.53	1.481464	2	0.088175	1939.85	8.002891
3	0.373871	1271.16	1.454725	3	0.085463	1880.18	7.756725
4	0.381509	1297.13	1.484443	4	0.083315	1832.93	7.561786
5	0.418473	1422.81	1.628269	5	0.090809	1997.80	8.241960
6	0.406241	1381.22	1.580677	6	0.094213	2072.68	8.550878
7	0.343458	1167.76	1.336389	7	0.079033	1738.73	7.173157
8	0.376038	1278.53	1.463158	8	0.079139	1741.06	7.182755
9	0.387956	1319.05	1.509529	9	0.078818	1733.99	7.153612
10	0.410898	1397.05	1.598796	10	0.092419	2033.21	8.388053
11	0.391579	1331.37	1.523627	11	0.097261	2139.73	8.827499
12	0.384136	1306.06	1.494665	12	0.100419	2209.21	9.114148
13	0.386014	1312.45	1.501972	13	0.094200	2072.41	8.549741
14	0.409907	1393.68	1.594941	14	0.091589	2014.95	8.312698
15	0.394792	1342.29	1.536130	15	0.087578	1926.72	7.948725
16	0.351955	1196.65	1.369451	16	0.084039	1848.85	7.627446
17	0.315346	1072.18	1.227005	17	0.076795	1689.49	6.970019
18	0.385771	1311.62	1.501026	18	0.077811	1711.85	7.062260
19	0.385771	1311.62	1.501026	19	0.077811	1711.85	7.062260
20	0.377221	1282.55	1.467761	20	0.090775	1997.05	8.238855
21	0.385706	1311.40	1.500776	21	0.090497	1990.93	8.213622
22	0.372813	1267.56	1.450608	22	0.080919	1780.21	7.344281
23	0.365915	1244.11	1.423768	23	0.072038	1584.83	6.538225
24	0.382541	1300.64	1.488461	24	0.077948	1714.86	7.074681
25	0.361562	1229.31	1.406832	25	0.092870	2043.14	8.429024
26	0.389118	1323.00	1.514053	26	0.093876	2065.27	8.520305
27	0.381490	1297.07	1.484371	27	0.083694	1841.27	7.596203
28	0.382295	1299.80	1.487504	28	0.073617	1619.56	6.681533
29	0.366348	1245.58	1.425454	29	0.064590	1420.98	5.862274
30	0.322692	1097.15	1.255587	30	0.063041	1386.91	5.721705
31	0.316927	1077.55	1.233159	31	0.074212	1632.67	6.735611
32	0.300491	1021.67	1.169205	32	0.072647	1598.23	6.593540
33	0.284890	968.63	1.108502	33	0.071139	1565.07	6.456700
34	0.285624	971.12	1.111358	34	0.080257	1765.64	7.284190
35	0.234472	797.21	0.912328	35	0.080634	1773.96	7.318483
36	0.210324	715.10	0.818367	36	0.077534	1705.76	7.037124
37	0.184934	628.78	0.719576	37	0.065459	1440.10	5.941169
38	0.168006	571.22	0.653709	38	0.074733	1644.13	6.782900
39	0.190887	649.01	0.742736	39	0.085035	1870.78	7.717915
40	0.168949	574.43	0.657377	40	0.065432	1439.51	5.938739
41	0.218491	742.87	0.850144	41	0.053603	1179.27	4.865105
42	0.315827	1073.81	1.228876	42	0.054105	1190.32	4.910667
43	0.366132	1244.85	1.424614	43	0.047255	1039.60	4.288897
44	0.377904	1284.87	1.470416	44	0.049050	1079.11	4.451878
45	0.371659	1263.64	1.446119	45	0.045781	1007.18	4.155141
46	0.395708	1345.41	1.539694	46	0.040643	894.15	3.688844
47	0.384890	1308.63	1.497602	47	0.035669	784.71	3.237326
48	0.360997	1227.39	1.404634	48	0.037970	835.34	3.446202

Probe 4b				Probe 4b			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
49	0.373635	1270.36	1.453806	49	0.039785	875.27	3.610942
50	0.366238	1245.21	1.425026	50	0.039076	859.67	3.546561
51	0.381531	1297.21	1.484531	51	0.040918	900.20	3.713785
52	0.370980	1261.33	1.443478	52	0.038582	848.80	3.501730
53	0.387539	1317.63	1.507909	53	0.040423	889.30	3.668826
54	0.367635	1249.96	1.430460	54	0.032720	719.83	2.969689
55	0.338758	1151.78	1.318101	55	0.028519	627.41	2.588407
56	0.345117	1173.40	1.342843	56	0.028954	636.99	2.627893
57	0.346007	1176.42	1.346308	57	0.028017	616.38	2.542881
58	0.343029	1166.30	1.334720	58	0.028754	632.58	2.609727
59	0.366718	1246.84	1.426892	59	0.029977	659.48	2.720714
60	0.361848	1230.28	1.407945	60	0.030694	675.27	2.785823
61	0.388942	1322.40	1.513366	61	0.041804	919.68	3.794143
62	0.366370	1245.66	1.425538	62	0.045788	1007.33	4.155749
63	0.365137	1241.46	1.420740	63	0.043125	948.74	3.914046
64	0.381068	1295.63	1.482729	64	0.046196	1016.32	4.192835
65	0.439168	1493.17	1.708794	65	0.055130	1212.86	5.003665
66	0.360256	1224.87	1.401750	66	0.052109	1146.40	4.729487
67	0.425044	1445.15	1.653839	67	0.062075	1365.64	5.633981
68	0.380413	1293.40	1.480179	68	0.061396	1350.71	5.572374
69	0.340204	1156.69	1.323729	69	0.054365	1196.04	4.934280
70	0.323472	1099.81	1.258625	70	0.055806	1227.73	5.065031
71	0.330514	1123.75	1.286025	71	0.043233	951.12	3.923864
72	0.372769	1267.42	1.450438	72	0.053881	1185.38	4.890318
73	0.373916	1271.31	1.454901	73	0.036631	805.89	3.324700
74	0.332666	1131.06	1.294397	74	0.033785	743.27	3.066364
75	0.351445	1194.91	1.367467	75	0.043608	959.38	3.957940
76	0.371591	1263.41	1.445854	76	0.054471	1198.35	4.943819
77	0.352149	1197.31	1.370207	77	0.061225	1346.96	5.556885
78	0.377514	1283.55	1.468899	78	0.061899	1361.78	5.618037
79	0.352657	1199.03	1.372183	79	0.054429	1197.43	4.940003
80	0.388027	1319.29	1.509804	80	0.054264	1193.80	4.925032
81	0.352528	1198.60	1.371681	81	0.055321	1217.05	5.020964
82	0.342075	1163.06	1.331008	82	0.056325	1239.15	5.112126
83	0.375350	1276.19	1.460481	83	0.050317	1106.96	4.566800
84	0.373459	1269.76	1.453123	84	0.043398	954.76	3.938860
85	0.349892	1189.63	1.361424	85	0.042503	935.07	3.857624
86	0.392981	1336.14	1.529083	86	0.050405	1108.91	4.574809
87	0.385371	1310.26	1.499470	87	0.045901	1009.83	4.166050
88	0.342587	1164.79	1.332999	88	0.044100	970.19	4.002536
89	0.434932	1478.77	1.692311	89	0.057664	1268.62	5.233703
90	0.347817	1182.58	1.353349	90	0.066810	1469.83	6.063786
91	0.322171	1095.38	1.253561	91	0.065564	1442.42	5.950717
92	0.360934	1227.18	1.404388	92	0.132150	2907.30	11.994119

Probe				Probe			
Förde				Förde			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.398203	1353.89	1.549402	1	0.059725	1313.94	5.420696
2	0.400557	1361.89	1.558559	2	0.061582	1354.81	5.589302
3	0.397526	1351.59	1.546766	3	0.061824	1360.13	5.611256
4	0.394044	1339.75	1.533220	4	0.068107	1498.35	6.181481
5	0.387571	1317.74	1.508030	5	0.074389	1636.56	6.751654
6	0.384199	1306.27	1.494909	6	0.075838	1668.44	6.883155
7	0.372584	1266.79	1.449719	7	0.079840	1756.49	7.246415
8	0.352035	1196.92	1.369764	8	0.076362	1679.96	6.930716
9	0.335656	1141.23	1.306033	9	0.073403	1614.86	6.662110
10	0.334745	1138.13	1.302485	10	0.073228	1611.02	6.646275
11	0.330635	1124.16	1.286495	11	0.079426	1747.37	7.208810
12	0.330949	1125.23	1.287718	12	0.081646	1796.21	7.410297
13	0.341817	1162.18	1.330004	13	0.092212	2028.67	8.369305
14	0.360132	1224.45	1.401266	14	0.094010	2068.23	8.532501
15	0.358338	1218.35	1.394287	15	0.092418	2033.19	8.387965
16	0.363270	1235.12	1.413478	16	0.087697	1929.33	7.959477
17	0.360077	1224.26	1.401053	17	0.078608	1729.37	7.134548
18	0.359315	1221.67	1.398089	18	0.067864	1493.01	6.159418
19	0.369025	1254.68	1.435869	19	0.061932	1362.51	5.621049
20	0.375675	1277.29	1.461744	20	0.059233	1303.13	5.376085
21	0.375872	1277.96	1.462511	21	0.056273	1238.00	5.107399
22	0.391328	1330.52	1.522651	22	0.059938	1318.63	5.440037
23	0.403709	1372.61	1.570825	23	0.061740	1358.28	5.603591
24	0.410530	1395.80	1.597366	24	0.060926	1340.38	5.529768
25	0.408388	1388.52	1.589030	25	0.061820	1360.04	5.610860
26	0.411145	1397.89	1.599758	26	0.063367	1394.08	5.751305
27	0.404220	1374.35	1.572814	27	0.065419	1439.22	5.937543
28	0.383934	1305.37	1.493878	28	0.064464	1418.21	5.850838
29	0.369645	1256.79	1.438283	29	0.066653	1466.37	6.049542
30	0.378093	1285.52	1.471153	30	0.069045	1518.99	6.266632
31	0.363332	1235.33	1.413720	31	0.065067	1431.48	5.905610
32	0.348854	1186.10	1.357385	32	0.060550	1332.11	5.495626
33	0.339346	1153.78	1.320390	33	0.062413	1373.09	5.664684
34	0.323274	1099.13	1.257853	34	0.059429	1307.44	5.393848
35	0.314823	1070.40	1.224971	35	0.065664	1444.61	5.959748
36	0.330006	1122.02	1.284048	36	0.079740	1754.27	7.237269
37	0.343370	1167.46	1.336048	37	0.090651	1994.31	8.227564
38	0.346898	1179.45	1.349774	38	0.092579	2036.74	8.402615
39	0.354485	1205.25	1.379294	39	0.091051	2003.12	8.263908
40	0.336018	1142.46	1.307441	40	0.080830	1778.26	7.336244
41	0.324660	1103.84	1.263246	41	0.077994	1715.88	7.078870
42	0.348983	1186.54	1.357888	42	0.082159	1807.51	7.456888
43	0.367068	1248.03	1.428255	43	0.084833	1866.32	7.699534
44	0.366336	1245.54	1.425408	44	0.085091	1872.00	7.722977
45	0.363213	1234.93	1.413257	45	0.085300	1876.61	7.741977
46	0.342530	1164.60	1.332780	46	0.072789	1601.35	6.606381
47	0.308053	1047.38	1.198629	47	0.058687	1291.12	5.326535
48	0.283826	965.01	1.104363	48	0.049346	1085.61	4.478697

Probe				Probe			
Förde				Förde			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
49	0.277843	944.67	1.081081	49	0.045550	1002.09	4.134138
50	0.278256	946.07	1.082689	50	0.041939	922.66	3.806463
51	0.277334	942.94	1.079103	51	0.041210	906.61	3.740238
52	0.281310	956.45	1.094571	52	0.037971	835.36	3.446287
53	0.284904	968.67	1.108555	53	0.041205	906.50	3.739782
54	0.305624	1039.12	1.189177	54	0.043492	956.83	3.947411
55	0.329304	1119.63	1.281314	55	0.042973	945.40	3.900251
56	0.344382	1170.90	1.339982	56	0.043964	967.21	3.990243
57	0.357129	1214.24	1.389584	57	0.046356	1019.84	4.207352
58	0.356676	1212.70	1.387822	58	0.045089	991.96	4.092354
59	0.354091	1203.91	1.377763	59	0.048576	1068.67	4.408802
60	0.357736	1216.30	1.391943	60	0.058652	1290.35	5.323345
61	0.369200	1255.28	1.436550	61	0.062000	1364.00	5.627210
62	0.378446	1286.72	1.472528	62	0.060533	1331.73	5.494088
63	0.384445	1307.11	1.495868	63	0.060443	1329.75	5.485896
64	0.387680	1318.11	1.508455	64	0.060558	1332.28	5.496347
65	0.397363	1351.03	1.546133	65	0.055491	1220.80	5.036445
66	0.404579	1375.57	1.574209	66	0.056841	1250.50	5.158941
67	0.406002	1380.41	1.579747	67	0.064999	1429.97	5.899377
68	0.417986	1421.15	1.626375	68	0.069436	1527.59	6.302095
69	0.412162	1401.35	1.603714	69	0.072356	1591.84	6.567159
70	0.395323	1344.10	1.538195	70	0.077727	1709.99	7.054591
71	0.371060	1261.60	1.443789	71	0.075538	1661.85	6.855973
72	0.369417	1256.02	1.437396	72	0.076821	1690.07	6.972392
73	0.374227	1272.37	1.456112	73	0.078674	1730.82	7.140542
74	0.379318	1289.68	1.475918	74	0.084572	1860.58	7.675845
75	0.383124	1302.62	1.490727	75	0.086296	1898.50	7.832296
76	0.383598	1304.23	1.492571	76	0.087020	1914.44	7.898053
77	0.378998	1288.59	1.474674	77	0.082794	1821.46	7.514462
78	0.347787	1182.48	1.353233	78	0.079529	1749.64	7.218156
79	0.322984	1098.15	1.256726	79	0.069189	1522.16	6.279682
80	0.292263	993.70	1.137191	80	0.058481	1286.58	5.307792
81	0.273372	929.47	1.063686	81	0.054859	1206.91	4.979116
82	0.241418	820.82	0.939352	82	0.053497	1176.94	4.855485
83	0.232485	790.45	0.904595	83	0.051361	1129.95	4.661628
84	0.238222	809.95	0.926916	84	0.051558	1134.28	4.679500
85	0.237890	808.83	0.925626	85	0.052806	1161.74	4.792769
86	0.232878	791.78	0.906123	86	0.052263	1149.79	4.743459
87	0.232256	789.67	0.903703	87	0.046338	1019.43	4.205667
88	0.242007	822.82	0.941644	88	0.041378	910.32	3.755558
89	0.246226	837.17	0.958061	89	0.035788	787.33	3.248160
90	0.264131	898.04	1.027727	90	0.030763	676.79	2.792116
91	0.291564	991.32	1.134470	91	0.028747	632.44	2.609140
92	0.300031	1020.11	1.167417	92	0.026592	585.03	2.413548

Probe				Probe			
Schwen- tine				Schwen- tine			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
1	0.311852	1060.30	1.213411	1	0.092457	2034.06	8.391530
2	0.305263	1037.89	1.187773	2	0.086394	1900.67	7.841259
3	0.313624	1066.32	1.220305	3	0.085587	1882.91	7.767963
4	0.308229	1047.98	1.199313	4	0.083813	1843.88	7.606940
5	0.303021	1030.27	1.179050	5	0.080078	1761.71	7.267945
6	0.298024	1013.28	1.159607	6	0.079454	1747.98	7.211337
7	0.295734	1005.50	1.150697	7	0.080751	1776.53	7.329112
8	0.264722	900.05	1.030027	8	0.078503	1727.07	7.125035
9	0.249007	846.62	0.968881	9	0.078887	1735.52	7.159912
10	0.237152	806.32	0.922755	10	0.078526	1727.57	7.127099
11	0.245424	834.44	0.954939	11	0.081887	1801.50	7.432132
12	0.251478	855.02	0.978495	12	0.087403	1922.87	7.932843
13	0.282080	959.07	1.097570	13	0.097423	2143.32	8.842278
14	0.302294	1027.80	1.176221	14	0.098107	2158.36	8.904334
15	0.319624	1086.72	1.243652	15	0.096738	2128.23	8.780027
16	0.316242	1075.22	1.230493	16	0.088085	1937.86	7.994681
17	0.314645	1069.79	1.224279	17	0.081517	1793.37	7.398581
18	0.299582	1018.58	1.165666	18	0.072620	1597.64	6.591072
19	0.304643	1035.79	1.185362	19	0.067797	1491.53	6.153347
20	0.304216	1034.33	1.183699	20	0.067220	1478.85	6.101013
21	0.305065	1037.22	1.187003	21	0.070668	1554.69	6.413883
22	0.303493	1031.88	1.180887	22	0.071998	1583.96	6.534656
23	0.317244	1078.63	1.234391	23	0.073571	1618.57	6.677430
24	0.307017	1043.86	1.194597	24	0.073721	1621.86	6.691024
25	0.323718	1100.64	1.259580	25	0.070590	1552.99	6.406876
26	0.329012	1118.64	1.280181	26	0.068339	1503.45	6.202509
27	0.333941	1135.40	1.299357	27	0.068278	1502.11	6.196984
28	0.331221	1126.15	1.288774	28	0.066140	1455.08	6.002950
29	0.334306	1136.64	1.300778	29	0.064906	1427.94	5.890988
30	0.323022	1098.28	1.256874	30	0.065980	1451.56	5.988415
31	0.315570	1072.94	1.227878	31	0.065470	1440.34	5.942156
32	0.327174	1112.39	1.273029	32	0.066315	1458.93	6.018837
33	0.328448	1116.72	1.277986	33	0.070312	1546.87	6.381634
34	0.334819	1138.38	1.302773	34	0.072059	1585.29	6.540131
35	0.334541	1137.44	1.301693	35	0.071652	1576.35	6.503256
36	0.345183	1173.62	1.343099	36	0.072757	1600.65	6.603498
37	0.339100	1152.94	1.319432	37	0.069429	1527.44	6.301457
38	0.332605	1130.86	1.294161	38	0.063212	1390.65	5.737163
39	0.326572	1110.34	1.270686	39	0.059739	1314.26	5.421980
40	0.317611	1079.88	1.235820	40	0.056061	1233.34	5.088147
41	0.297948	1013.02	1.159310	41	0.061550	1354.11	5.586384
42	0.286956	975.65	1.116541	42	0.069600	1531.21	6.317016
43	0.286401	973.76	1.114383	43	0.081453	1791.96	7.392774
44	0.286707	974.80	1.115572	44	0.091665	2016.63	8.319652
45	0.283640	964.38	1.103640	45	0.096314	2118.91	8.741605
46	0.287015	975.85	1.116769	46	0.091198	2006.35	8.277241
47	0.286672	974.69	1.115436	47	0.086414	1901.11	7.843056
48	0.281412	956.80	1.094971	48	0.076872	1691.18	6.976989

Probe				Probe			
Schwen- tine				Schwen- tine			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
49	0.274023	931.68	1.066220	49	0.069139	1521.06	6.275149
50	0.263835	897.04	1.026577	50	0.066295	1458.50	6.017058
51	0.251956	856.65	0.980355	51	0.063983	1407.62	5.807165
52	0.245807	835.74	0.956431	52	0.060638	1334.05	5.503624
53	0.232091	789.11	0.903062	53	0.059066	1299.46	5.360943
54	0.221500	753.10	0.861851	54	0.058264	1281.81	5.288139
55	0.215830	733.82	0.839789	55	0.058385	1284.48	5.299129
56	0.209270	711.52	0.814266	56	0.060836	1338.40	5.521594
57	0.198472	674.80	0.772250	57	0.056798	1249.56	5.155097
58	0.197461	671.37	0.768318	58	0.054441	1197.70	4.941146
59	0.202433	688.27	0.787663	59	0.048270	1061.93	4.381006
60	0.198263	674.09	0.771437	60	0.041274	908.02	3.746057
61	0.197595	671.82	0.768839	61	0.031409	691.01	2.850762
62	0.193560	658.10	0.753139	62	0.028331	623.28	2.571357
63	0.194336	660.74	0.756159	63	0.025121	552.66	2.280008
64	0.199483	678.24	0.776186	64	0.025790	567.38	2.340739
65	0.211031	717.50	0.821117	65	0.026800	589.60	2.432388
66	0.223624	760.32	0.870117	66	0.027996	615.91	2.540938
67	0.231174	785.99	0.899494	67	0.028994	637.86	2.631499
68	0.236796	805.11	0.921369	68	0.030212	664.67	2.742100
69	0.230651	784.21	0.897457	69	0.030103	662.27	2.732217
70	0.231621	787.51	0.901235	70	0.029935	658.57	2.716920
71	0.228184	775.82	0.887858	71	0.030100	662.21	2.731956
72	0.236253	803.26	0.919257	72	0.030605	673.32	2.777772
73	0.235245	799.83	0.915332	73	0.028797	633.54	2.613685
74	0.241074	819.65	0.938015	74	0.028487	626.72	2.585563
75	0.244179	830.21	0.950095	75	0.029812	655.87	2.705792
76	0.249941	849.80	0.972517	76	0.032244	709.38	2.926551
77	0.242504	824.51	0.943580	77	0.032164	707.61	2.919249
78	0.251762	855.99	0.979602	78	0.033007	726.15	2.995738
79	0.248990	846.57	0.968817	79	0.035009	770.20	3.177467
80	0.250820	852.79	0.975938	80	0.035268	775.90	3.200990
81	0.247424	841.24	0.962723	81	0.033835	744.36	3.070872
82	0.250319	851.08	0.973986	82	0.035137	773.01	3.189062
83	0.265359	902.22	1.032509	83	0.036858	810.87	3.345250
84	0.273213	928.92	1.063065	84	0.038637	850.01	3.506723
85	0.269452	916.14	1.048433	85	0.046607	1025.36	4.230152
86	0.279971	951.90	1.089362	86	0.053008	1166.18	4.811075
87	0.291592	991.41	1.134577	87	0.058033	1276.73	5.267169
88	0.271175	921.99	1.055135	88	0.069700	1533.39	6.326042
89	0.284830	968.42	1.108269	89	0.073793	1623.44	6.697520
90	0.288963	982.47	1.124350	90	0.076942	1692.72	6.983335
91	0.289329	983.72	1.125775	91	0.085706	1885.52	7.778757
92	0.288885	982.21	1.124047	92	0.096510	2123.22	8.759375
93	0.295583	1004.98	1.150109	93	0.101273	2228.00	9.191657
94	0.281798	958.11	1.096470	94	0.116828	2570.21	10.603419
95	0.295727	1005.47	1.150668	95	0.124000	2728.00	11.254411
96	0.288894	982.24	1.124082	96	0.128388	2824.54	11.652678

Probe				Probe			
Schwen- tine				Schwen- tine			
Sr/Ca				Mg/Ca			
Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]	Spot	[counts/counts]	[ppm]	[mmol/mol]
97	0.293593	998.22	1.142364	97	0.135670	2984.74	12.313567
98	0.293688	998.54	1.142735	98	0.137647	3028.24	12.493059
99	0.293713	998.62	1.142832	99	0.136143	2995.15	12.356552
100	0.284255	966.47	1.106030	100	0.134102	2950.23	12.171232
101	0.295681	1005.31	1.150488	101	0.131814	2899.91	11.963607
102	0.281697	957.77	1.096076	102	0.122533	2695.72	11.121236
103	0.270859	920.92	1.053907	103	0.113959	2507.10	10.343093
104	0.272866	927.75	1.061718	104	0.109164	2401.62	9.907913
105	0.267434	909.28	1.040582	105	0.105564	2322.40	9.581089
106	0.260000	884.00	1.011655	106	0.100312	2206.87	9.104454
107	0.259702	882.99	1.010494	107	0.096993	2133.84	8.803177
108	0.259029	880.70	1.007876	108	0.096555	2124.22	8.763481
109	0.246435	837.88	0.958876	109	0.094172	2071.79	8.547204
110	0.241267	820.31	0.938766	110	0.094030	2068.67	8.534309
111	0.231742	787.92	0.901703	111	0.094307	2074.76	8.559469
112	0.228628	777.34	0.889588	112	0.097454	2143.98	8.845036
113	0.229360	779.83	0.892437	113	0.097885	2153.48	8.884202
114	0.233419	793.62	0.908229	114	0.095351	2097.72	8.654162
115	0.239831	815.42	0.933177	115	0.098096	2158.12	8.903349
116	0.236614	804.49	0.920659	116	0.098290	2162.37	8.920902
117	0.241778	822.05	0.940755	117	0.097632	2147.90	8.861200
118	0.243797	828.91	0.948611	118	0.101872	2241.18	9.246026
119	0.243037	826.33	0.945652	119	0.105127	2312.79	9.541432
120	0.240095	816.32	0.934204	120	0.103802	2283.64	9.421180
121	0.252471	858.40	0.982358	121	0.104793	2305.44	9.511111
122	0.254955	866.85	0.992024	122	0.102911	2264.04	9.340311
123	0.252341	857.96	0.981854	123	0.098017	2156.36	8.896107
124	0.251716	855.83	0.979421	124	0.095300	2096.61	8.649575
125	0.248178	843.81	0.965656	125	0.091062	2003.36	8.264906
126	0.239969	815.90	0.933716	126	0.089340	1965.47	8.108591
127	0.238030	809.30	0.926169	127	0.086948	1912.86	7.891544
128	0.235812	801.76	0.917541	128	0.084311	1854.85	7.652204
129	0.245696	835.37	0.955999	129	0.083394	1834.67	7.568959
130	0.248209	843.91	0.965777	130	0.085595	1883.09	7.768735

8.3 ICP-OES

	Ca [mg/l]	Ca [mmol/l]		Mg [mg/l]	Mg [mmol/l]		Sr [mg/l]	Sr [mmol/l]	
			RSD Ca			RSD Mg			RSD Sr
<i>M. edulis</i> Schwentine Kalzit	111.60	2.7844	0.20	0.50	0.0206	1.79	0.40	0.0046	0.24
<i>M. edulis</i> Förde Kalzit	57.74	1.4406	0.30	0.22	0.0090	0.63	0.19	0.0022	1.25
<i>M. edulis</i> Nordsee Kalzit	275.94	6.8847	0.44	0.74	0.0304	0.29	0.74	0.0084	0.36
<i>M. edulis</i> Schwentine I 28.08.06 Kalzit	359.06	8.9586	0.56	2.17	0.0893	5.48	1.22	0.0139	0.32
<i>M. edulis</i> Schwentine II 28.08.06 Kalzit	346.09	8.6350	0.05	2.53	0.1041	0.33	1.17	0.0134	0.17
Wasser Schwentine 16.06.06	160.33	4.0002	0.18	284.84	11.7170	0.38	1.91	0.0218	0.41
Wasser Schwentine 28.08.06	134.55	3.3570	0.19	284.37	11.6977	0.25	1.83	0.0209	0.05
Förde H ₂ O	218.83	5.4598	0.33	577.78	23.7672	0.21	3.57	0.0407	0.43
Wasser Nordsee	422.00	10.5289		1250.00	51.4192		8.00	0.0913	
EPF I 28.08.06 (50 µl)	446.20	11.1327	1.56	1208.40	49.7079	0.24	7.40	0.0845	0.49
EPF II 28.08.06 (80 µl)	403.50	10.0674	0.36	1207.88	49.6863	0.67	6.88	0.0785	0.19

Danksagung

Für die Unterstützung bei dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Martin Wahl bedanken. Bei der Bearbeitung ließ er mir große Freiräume, hatte aber auch stets ein offenes Ohr für Probleme und Fragen.

Prof. Dr. Anton Eisenhauer danke ich für die Betreuung und die Möglichkeiten zur Nutzung der exzellenten analytischen Ausstattung. Die sehr guten Laborbedingungen und das angenehme Arbeitsklima haben wesentlich zum Gelingen meiner Diplomarbeit beigetragen.

Ein besonders großes Danke geht trotz seiner Abneigung gegen Danksagungen an Dr. Jan Fietzke.

Vielen Dank auch an alle die mir mit fachlicher und moralischer Unterstützung zur Seite gestanden haben. Dies gilt ganz besonders für Marghaleray Amini, Reinhard Kozdon und Jutta Heinze.

Bei Dr. Ute Kossak möchte ich mich für die Bereitstellung der Proben aus der Hälterung bedanken.

Meinen Eltern und meinem Bruder vielen Dank dafür, dass ich mich in allen Lebenslagen auf sie verlassen kann! Schön, dass es Euch gibt!

Erklärung

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Diplomarbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur Eignung von *Mytilus edulis* als Proxyarchiv“ selbständig und mit keinen anderen als den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben.

Ich versichere, dass diese Arbeit nicht an anderer Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt wurde.

Mit der Einstellung dieser Arbeit in die Fachbibliothek des Leibniz-Institutes für Meereswissenschaften und in die Universitätsbibliothek der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel erkläre ich mich einverstanden.

Kiel, den

.....
Name